

Resum

En aquest Projecte Final de Carrera es pretén modelar matemàticament una pila de combustible per tal de predir el seu comportament mitjançant el Mètode dels Elements Finites. Primerament es fa un estudi de l'estat de l'art de les piles de combustible on, entre altres aspectes, es presenten les equacions generals que serveixen de base pel model matemàtic en qüestió. Abans de presentar el model es fa un breu resum teòric del Mètode dels Elements Finites i del programari emprat en la modelització, que és GiD i el seu mòdul Tdyn.

Definides la teoria i les eines necessàries per a la modelització, es desenvolupa el model matemàtic de les piles de combustible, considerant una sèrie de simplificacions degudament justificades. Les variables que defineixen el problema són la pressió dels gasos reactius, la fracció molar, la velocitat, els potencials elèctric i iònic, i les densitats de corrent elèctric i iònic.

Els resultats obtinguts es comparen amb estudis anteriors similars al que s'ha dut a terme i es comprova que hi ha una similitud raonable. A més, es fa un estudi fluidodinàmic de la distribució del mòdul de la velocitat de l'hidrogen a l'ànode segons la velocitat d'entrada i la mida de la pila. Si s'augmenta la velocitat d'entrada, el perfil de velocitats és més homogeni al llarg de la pila, que és el què es vol aconseguir. Tot i així, augmentar la velocitat del gas reactiu empitjora el rendiment de la pila. De manera alternativa, si es redueix la mida de la pila a la meitat el perfil de velocitats també s'homogeneïtza de forma notable sense reduir el rendiment.





Sumari

RESUM	1
SUMARI	3
1. GLOSSARI	7
2. INTRODUCCIÓ	11
2.1. OBJECTIUS DEL PROJECTE	11
2.2. ABAST DEL PROJECTE	11
3. ESTAT DE L'ART DE LES PILES DE COMBUSTIBLE	13
3.1. INTRODUCCIÓ.....	13
3.1.1. <i>Història de les piles de combustible</i>	13
3.1.2. <i>Hidrogen com a combustible. Propietats</i>	15
3.1.3. <i>Comportament ideal i real. Eficiència</i>	16
3.1.4. <i>Arquitectura</i>	18
3.1.5. <i>Principi de treball</i>	22
3.2. CLASSIFICACIÓ DE LES PILES DE COMBUSTIBLE	24
3.2.1. <i>Piles de combustible alcalines (AFC)</i>	24
3.2.2. <i>Piles de combustible de carbonat fos (MCFC)</i>	26
3.2.3. <i>Piles de combustible d'òxid sòlid (SOFC)</i>	27
3.2.4. <i>Piles de combustible de membrana d'electròlit polimèric (PEMFC)</i>	28
3.2.5. <i>Piles de combustible d'àcid fosfòric (PAFC)</i>	31
3.2.6. <i>Altres tipus de piles de combustible</i>	32
3.2.7. <i>Taula comparativa</i>	33
3.3. APLICACIONS	34
3.3.1. <i>Generació estacionària</i>	34
3.3.2. <i>Vehicles</i>	35
3.3.3. <i>Sistemes de potència auxiliars (APU)</i>	40
3.3.4. <i>Generació portàtil</i>	41
3.4. EQUACIONS DE LES PILES DE COMBUSTIBLE.....	42
3.4.1. <i>Equacions generals</i>	43
3.4.2. <i>Equacions termodinàmiques</i>	46
3.4.3. <i>Equacions electroquímiques</i>	47
3.4.4. <i>Equacions del transport de càrrega</i>	51
3.4.5. <i>Equacions dels transport de massa</i>	52
3.4.6. <i>Equacions de transferència de calor</i>	55



4. INTRODUCCIÓ AL MÈTODE DELS ELEMENTS FINITS.....	57
4.1. NODES I ELEMENTS. DISCRETITZACIÓ DE SISTEMES CONTINUS	57
4.2. PASSOS DEL MEF	58
4.2.1. Preprocés	58
4.2.2. Solució.....	60
4.2.3. Postprocés.....	60
4.2.4. Interpretació i anàlisi.....	61
4.3. L'EQUACIÓ DE POISSON.....	62
4.4. CONDICIONS DE CONTORN.....	62
4.4.1. Condicions de Dirichlet.....	63
4.4.2. Condicions de Neumann.....	63
4.4.3. Condicions de Robin.....	63
5. EL PROGRAMARI GID I EL MÒDUL TDYN.....	64
5.1. GID.....	64
5.2. TDYN.....	66
6. DESCRIPCIÓ DEL MODEL	68
6.1. SIMPLIFICACIONS.....	68
6.2. DOMINI	69
6.3. VARIABLES.....	70
6.4. EQUACIONS	71
6.4.1. Ànode	72
6.4.2. Membrana.....	73
6.4.3. Càtode.....	73
6.4.4. Equacions Auxiliars.....	73
6.5. CONDICIONS DE CONTORN.....	74
6.5.1. Ànode	74
6.5.2. Membrana.....	75
6.5.3. Càtode.....	76
6.5.4. Taules de valors.....	77
6.6. MALLAT	81
7. RESULTATS I DISCUSSIÓ	84
7.1. PRESSIÓ.....	84
7.2. FRACCIÓ MOLAR I CONCENTRACIÓ	85
7.3. VELOCITAT.....	86
7.3.1. Evolució del perfil de velocitats segons la mesura de la pila.....	88
7.3.2. Evolució del perfil de velocitats segons la velocitat d'entrada.....	91
7.4. POTENCIAL ELÈCTRIC	93



7.5. DENSITAT DE CORRENT ELÈCTRIC.....	94
8. IMPACTE AMBIENTAL.....	96
9. PRESSUPOST.....	97
CONCLUSIONS.....	99
AGRAÏMENTS	101
BIBLIOGRAFIA.....	102
REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES.....	102



1. Glossari

A continuació es detalla un llistat de les variables que es poden trobar en el present estudi, cadascuna representada pel seu corresponent símbol o lletra. A més, al final de la descripció de cada variable es pot trobar entre claus les unitats en què s'expressa. En cas d'ésser una constant, s'indica directament el seu valor i les seves unitats:

A – Àrea [m^2]

a_c – Àrea específica del catalitzador [$\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$]

c – Concentració molar [mol m^{-3}]

C – Concentració superficial [mol m^{-2}]

c_p – Capacitat calorífica específica mitjana [$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$]

D^{eff} – Coeficient de difusió de la capa de difusió gasosa [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]

E – Potencial de Nernst [V]

E_c – Energia d'activació [J mol^{-1}]

E_r – Potencial reversible [V]

F – Constant de Faraday, 96487 C mol⁻¹

G – Energia lliure de Gibbs [J]

h – Constant de Planck, $6,621 \times 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$

h_{ig} – Calor latent de canvi de fase [J]

H – Entalpia [J]

i – Densitat de corrent [A m^{-2}]

i_0 – Densitat de corrent d'intercanvi [A m^{-2}]

j – Flux reactiu superficial [$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$]

k – Conductivitat tèrmica [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$]



k_B – Constant de Boltzmann, $1,3805 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

k_i – Coeficient de velocitat de la reacció i [s^{-1}]

k_p – Permeabilitat del medi [m^2]

L_c – Càrrega del catalitzador [kg m^{-2}]

M – Massa molar [kg mol^{-1}]

\dot{m} - Cabal màssic [kg s^{-1}]

n – Nombre d'electrons que participen en la reacció [-]

N – Flux reactiu [mol s^{-1}]

N_i – Flux màssic difusiu de l'espècie i [$\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$]

P – Pressió [Pa]

Q – Calor [J]

R – Constant Universal dels Gasos, $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

R_e – Resistència equivalent [$\Omega \text{ m}^2$]

Re – Nombre de Reynolds [-]

S – Entropia [J K^{-1}]

S_e – Terme de font d'energia [A m]

S_m – Terme de font de massa [$\text{kg m}^{-3} \text{ s}^{-1}$]

S_M – Terme de forces externes al cos [$\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-2}$]

$S_{s,i}$ – Terme de font d'espècies addicionals [$\text{kg m}^{-3} \text{ s}^{-1}$]

S_ϕ - Terme de font de potencial [A m^{-3}]

t – Temps [s]

T – Temperatura absoluta [K]

v – Velocitat [m s^{-1}]



W_{el} – Treball Elèctric [J]

x_i – Fracció molar de l'espècie gasosa

α - Coeficient de transferència [-]

δ - Gruix o amplada de difusió [m]

ε - Porositat de la capa de difusió gasosa (GDL) [-]

ϕ_m – Potencial iònic [V]

ϕ_s – Potencial elèctric [V]

γ - Coeficient de pressió [-]

η_{ideal} – Rendiment o eficiència ideal [-]

μ – Viscositat dinàmica [$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$]

ρ - Densitat [kg m^{-3}]

σ_m – Conductivitat iònica [S m^{-1}]

σ_s – Conductivitat elèctrica [S m^{-1}]



2. Introducció

2.1. Objectius del projecte

Els dos objectius que es marquen en aquest projecte són d'una banda un estudi de l'estat de l'art de les piles de combustible i d'altra banda la modelització matemàtica del comportament de les piles. Amb l'estudi de l'estat de l'art es volen resumir diversos aspectes de les piles de combustible, començant per la seva història iniciada l'any 1839 [4], classificant els diversos tipus existents i les aplicacions desenvolupades i, finalment, es fa un resum de les equacions més importants que cal considerar en la modelització. El segon i principal objectiu del present treball és modelar una pila de combustible mitjançant el mètode dels elements finits. Un cop es troba el model matemàtic de govern de la pila, es pretén introduir-lo en el programari GiD a fi i efecte de comprovar que els resultats obtinguts són similars a estudis anteriors.

En efecte, hi ha estudis precedents de modelització de piles de combustible amb el mètode dels elements finits, com poden ser [22], [23], [26], [27]. Els models presentats en la majoria d'aquests treballs es basen en els considerats els dos models bàsics [21], presentats l'any 1991, que són el model unidimensional de Springer et al. [31] i el model bidimensional de Bernardi i Verbrugge et al. [30]. Existeixen estudis on es resumeixen els models més importants i les seves característiques, com pot ser [21].

Dels estudis amb elements finits esmentats anteriorment, se'n poden trobar resolts amb Matlab [26], altres estan resolts amb el programari Comsol [22] o fins i tot implementats en C++ [27]. El projecte que es presenta té com a objectiu addicional resoldre el model de la pila de combustible amb el programari comercial GiD, desenvolupat per l'empresa CompassIS.

2.2. Abast del projecte

El present estudi pretén definir i aplicar un model d'elements finits d'un dispositiu de generació d'energia elèctrica com és la pila de combustible. Primerament cal tenir en compte que en la modelització es poden fer més o menys simplificacions, fet que marca el grau de dificultat del model [21]. Un cop el model roman definit, és necessari validar el model amb altres estudis semblants o mitjançant experiments. Finalment, amb el model validat, ja es té la peça clau per procedir a una optimització del dispositiu.



Sembla clar que l'abast de la modelització d'una pila de combustible és molt superior al que es podria esperar d'un projecte final d'estudis. Per aquest motiu, el present projecte està orientat en establir les bases d'un model matemàtic de la pila de combustible que, en un futur, pot servir per dur a terme tasques d'optimització d'aquest dispositiu.



3. Estat de l'art de les piles de combustible

3.1. Introducció

Una pila de combustible és un dispositiu electroquímic que té la capacitat de transformar l'energia química d'un reactiu directament en energia elèctrica amb una gran eficiència. Quan el combustible reacciona amb l'oxidant, succeeix la reacció electroquímica i s'allibera certa energia, normalment voltatge baix de corrent contínua i calor. El primer s'utilitza per a realitzar treball útil directament i el segon es desaprofita o s'utilitza per a aplicacions de cogeneració.

La característica més interessant de les piles de combustible és que no tenen emissions contaminants i que mentre se'ls faci arribar combustible funcionen sense parar (tenint en compte les limitacions dels materials). Avui en dia, la demanda d'energia està esdevenint un gran problema perquè creix de forma continuada. A més, quanta més energia es produeix, més es contamina el medi ambient. Per a aquesta raó, les piles de combustible poden ser una solució viable per a aquest problema.

En els propers apartats es descriuran dos conceptes: la cel·la unitària i la pila de combustible. La cel·la unitària és el dispositiu bàsic de treball que converteix l'energia química en electricitat. Múltiples cel·les unitàries connectades en sèrie conformen la pila de combustible, entregant el voltatge desitjat per a una aplicació en concret.

Les piles de combustible es solen comparar amb altres dispositius convertidors d'energia, com els motors alternatius de combustió interna o les bateries. De fet, les bateries i les piles de combustible tenen el mateix principi operatiu, basat en la reacció electroquímica entre l'ànode, el càtode i l'electròlit. El principi de treball de les piles de combustible i les bateries es descriurà en la secció 3.1.5.

3.1.1. Història de les piles de combustible

La història de les piles de combustible va començar fa 150 anys, a principis del segle XIX. La Fig. 1 mostra els principals fets relacionats amb les piles de combustible, des de la seva invenció fins a una recerca més extensa:



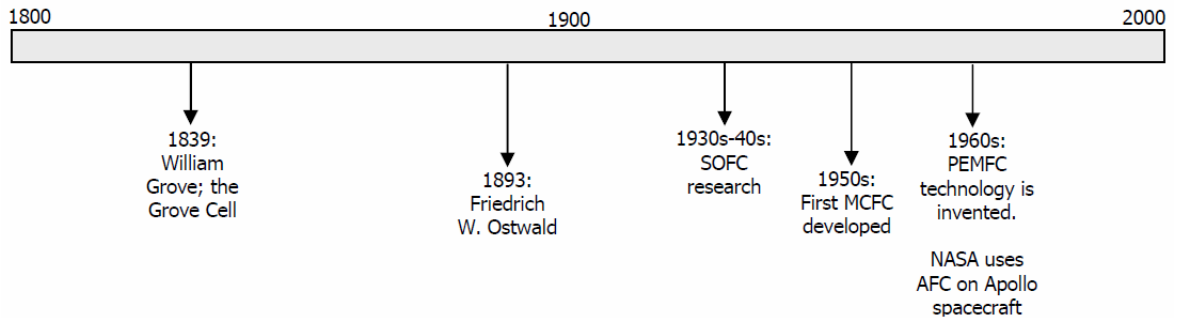


Fig. 1 – Historia de les piles de combustible

Al 1839, William Grove va desenvolupar la primera pila de combustible (anomenada la “Pila de Grove”). Grove va llegir les notes que William Nicholson i Anthony Carlisle havien escrit el 1800 descrivint el procés del trencament de l'aigua emprant electricitat, i la posterior recomposició de l'aigua mitjançant la combinació d'elèctrodes connectats en sèrie. La pila de Grove treballava amb un elèctrode de platí submergit en àcid nítric i un elèctrode de zinc en sulfat de zinc, generant així un voltatge de 1,8V [4].

Posteriorment, el 1893, Friedrich Wilhelm Ostwald, un dels fundadors de la fisicoquímica, va determinar experimentalment els papers de diversos component de la pila de combustible. L'any 1939, Francis Thomas Bacon va construir la primera pila de combustible d'electròlit alcalí (AFC) basada en elèctrodes de malla de níquel. Va pensar que aquestes piles de combustible podrien proveir l'energia dels submarins de la Marina Real millor que les bateries que s'utilitzaven en aquell moment, que eren perilloses d'emmagatzemar. Així, Bacon va desenvolupar piles de combustible alcalines de gran mida utilitzant hidròxid de potassi com a electròlit, en lloc dels electròlits àcids emprats en la pila de Grove. A la dècada dels 60, la NASA va utilitzar piles alcalines pel Projecte Apollo i el Transbordador Espacial.

Durant els anys 30, Emil Baur i H.Preis van experimentar amb piles de combustible d'electròlit d'òxid sòlid d'alta temperatura (SOFC), i O.K. Davtyan va investigar més en aquest camp durant els anys 40. En els últims anys de la dècada dels 50, G.H.J. Broers i J.A.A. Ketelaar van centrar els seus estudis en els electròlits de sals de carbonat fos i van crear la primera pila de combustible de carbonat fos (MCFC).

A principis dels 60, Thomas Grubb i Leonard Niedrach van inventar la tecnologia de la pila de membrana d'intercanvi de protons (PEMFC) a General Electric. Era un dispositiu compacte, però els catalitzadors de platí eren molt cars. La NASA inicialment va investigar en la tecnologia PEMFC per al Projecte Gemini, però requeria una font d'energia que durés una quantitat molt gran de temps. Aquesta és la raó per la qual la NASA va escollir les piles alcalines enlloc de les PEM.



Des de 1990 fins a dia d'avui, s'està duent a terme una investigació més extensa per tal de millorar les piles de combustible i fer-les adequades per a aplicacions comercials, com cotxes o telèfons mòbils. Una descripció més extensa i detallada de la història de la pila de combustible es pot trobar al Capítol 1 de [4] i als Capítols 3, 7, 8, 9 i 11 de [5].

Tot i que la història de les piles de combustible es remunta a mitjans del segle XIX, hi ha hagut diversos factors que han frenat el desenvolupament d'aquesta tecnologia. D'entrada, l'obtenció i emmagatzemament de l'hidrogen eren processos cars i poc eficients. Avui en dia ja hi ha empreses especialitzades en la seva obtenció i comercialització. D'altra banda, l'aparició del motor d'explosió a finals del segle XIX va representar una revolució en el sector industrial, fet que segurament va alentir el desenvolupament de les piles.

El cost dels materials de les piles de combustible és encara avui en dia un problema, malgrat que s'està fent una extensa recerca en aquesta àrea. Gràcies a l'aparició de les noves tecnologies, actualment es pot modelar una pila de combustible mitjançant un ordinador, fet que redueix considerablement els costos d'investigació d'aquests dispositius.

3.1.2. Hidrogen com a combustible. Propietats

L'hidrogen és l'element més abundant de l'univers, conformant aproximadament el 75% en massa de tota la matèria visible. L'àtom d'hidrogen és el més simple de tots els elements, format pel nucli (un únic protó) i un únic electró orbitant. Les càrregues del protó i de l'electró són positiva i negativa, respectivament. Així, l'àtom d'hidrogen és neutre elèctricament perquè les càrregues esmentades es cancel·len entre sí. Tot i així, aquest àtom no pot ser independent degut a la reactivitat de l'electró orbitant. Aquesta és la raó per la qual els àtoms d'hidrogen es combinen en parelles moleculars, conegudes com H_2 . Una bona descripció de totes les propietats de l'hidrogen es pot trobar al Mòdul 1 de [1]. A continuació es fa un breu resum de les característiques més destacades de l'hidrogen:

- Té el segon punt d'ebullició i de fusió més baixos de totes les substàncies. L'hidrogen és líquid per sota dels 20K (-253°C) i és sòlid per sota dels 14K (-259°C) a pressió atmosfèrica.
- L'hidrogen pur és inodor, incolor i insípid. Això vol dir que una fuga no es pot detectar ni tan sols amb la llum del dia. Substàncies que proporcionen olor, com el metanotil o mercaptà, normalment s'afegeixen a gasos inodors (com el gas natural, per exemple) per tal d'evitar accidents. Compostos com aquest no es poden afegir a l'hidrogen per piles de combustible degut a que tenen sofre, un element perjudicial per les piles. Encara que l'hidrogen obtingut del reformat de combustibles fòssils té traces de nitrogen i monòxid i diòxid de carboni, aquests gasos també són inodors, incolors i insípids.



- L'hidrogen té la densitat més baixa no només com a gas ($0,08376\text{kg/m}^3$ a 20°C i 1atm) sinó també com a líquid ($70,8\text{kg/m}^3$ en el punt normal d'ebullició, 1atm).
- L'hidrogen és molt reactiu, especialment amb l'oxigen. Per aquesta raó, gairebé no es troba lliure a la naturalesa.
- En condicions normals, l'hidrogen té els valors del Poder Calorífic Superior (PCS) i Inferior (PCI) més alts (141860kJ/kg i 119930kJ/kg , respectivament). Aquests valors estan comparats amb els d'altres combustibles típics com el metà, el propà o la benzina.
- És extremadament inflamable en un ampli rang de concentracions en aire (4-75%).
- Quan es combina amb oxigen, l'únic producte de la reacció és aigua líquida o vapor.

Algunes d'aquestes propietats fan de l'hidrogen el combustible perfecte, especialment el seu contingut energètic i les emissions nul·les quan es crema. No obstant, l'hidrogen té alguns desavantatges, com la seva baixa densitat o l'extrema inflamabilitat, convertint-lo en una substància difícil i perillosa d'emmagatzemar.

3.1.3. Comportament ideal i real. Eficiència

En aquest apartat es pretén resumir les principals equacions relacionades amb el comportament de la pila. Per entendre fàcilment la resposta de la pila de combustible, primer de tot es defineixen un seguit de conceptes termodinàmics. El treball elèctric màxim que es pot obtenir en una pila de combustible ve donat per l'increment en l'energia lliure de Gibbs de la reacció electroquímica:

$$W_{el} = \Delta G = -n \cdot F \cdot E \quad 3-1$$

On W_{el} és el treball elèctric, ΔG és l'increment de l'energia lliure de Gibbs, n és el nombre d'electrons que participen en la reacció, F és la constant de Faraday (96487C/mol) i E és el potencial de Nernst. El terme ΔG també es pot escriure com:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad 3-2$$

ΔH és l'increment d'entalpia i representa l'energia tèrmica total disponible en un sistema donat. A aquesta energia tèrmica cal restar-li l'energia perduda per transferència de calor amb l'ambient [4], que correspon al terme $T \cdot \Delta S$ (T és la temperatura en graus Kelvin i S és l'entropia, mesurada en J K^{-1}). D'altra banda, el potencial de Nernst dona el potencial ideal



de circuit obert de la pila. En altres paraules, és el límit superior o la millor resposta que es pot obtenir de la pila.

Cada tipus de pila té el seu propi valor del potencial de Nernst. En el cas d'una pila treballant amb hidrogen i oxigen purs en condicions estàndard, aquest valor és, aproximadament, de 1,23V ([4], [5]), i es calcula combinant les equacions 3-1 i 3-2. Aquest valor està fortament influenciat per les concentracions dels reactius, i assoleix el màxim valor quan els reactius a l'ànode i al càtode són purs.

L'eficiència tèrmica d'un dispositiu de conversió de combustible es defineix com el quocient entre l'energia útil produïda i l'increment d'entalpia. En el cas de les piles de combustible, aquesta energia útil correspon a l'increment de l'energia lliure de Gibbs. L'eficiència ideal d'una pila de combustible es pot expressar com:

$$\eta_{ideal} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad 3-3$$

L'eficiència d'una pila es basa en l'increment de l'energia lliure estàndard de la reacció de la pila:



En condicions estàndard, l'energia tèrmica de l'anterior reacció és 285,8kJ/mol i l'energia lliure disponible és 237,1kJ/mol, tal i com es descriu en la pàgina 2-8 de la Secció 2 de [2]. Substituint aquests valors a l'equació 3-3 es troba l'eficiència tèrmica d'una pila de combustible ideal treballant amb hidrogen i oxigen purs és:

$$\eta_{ideal} = \frac{237,1}{285,8} \cong 0,83 \quad 3-5$$

Una propietat important de les piles de combustible és que l'eficiència és independent de la mida de la mateixa. Una descripció més detallada de les diverses equacions que intervenen en el comportament d'una pila de combustible es poden trobar a [2], [3], [4] i [5].

A causa de diversos tipus de pèrdues irreversibles, el potencial real de la pila disminueix respecte el potencial ideal, de la mateixa manera que disminueix l'eficiència. Les pèrdues es poden classificar en tres tipus:



- Pèrdues d'activació: Les reaccions que es duen a terme als elèctrodes de la pila necessiten certa energia d'activació, així que es consumeix una petita quantitat d'energia prèviament.
- Pèrdues òhmiques: Són les pèrdues causades per la resistència iònica a l'electròlit i als elèctrodes i la resistència electrònica als elèctrodes, als col·lectors de corrent i a les resistències de contacte.
- Pèrdues de transport màssic: Les pèrdues per transport de massa són el resultat de les limitacions en el transport màssic dels reactius, en situacions de gran demanda d'energia per part de la pila.

Una manera de representar el comportament real de la pila és la corba de polarització, on es mostra el potencial de la pila en funció de la densitat de corrent:

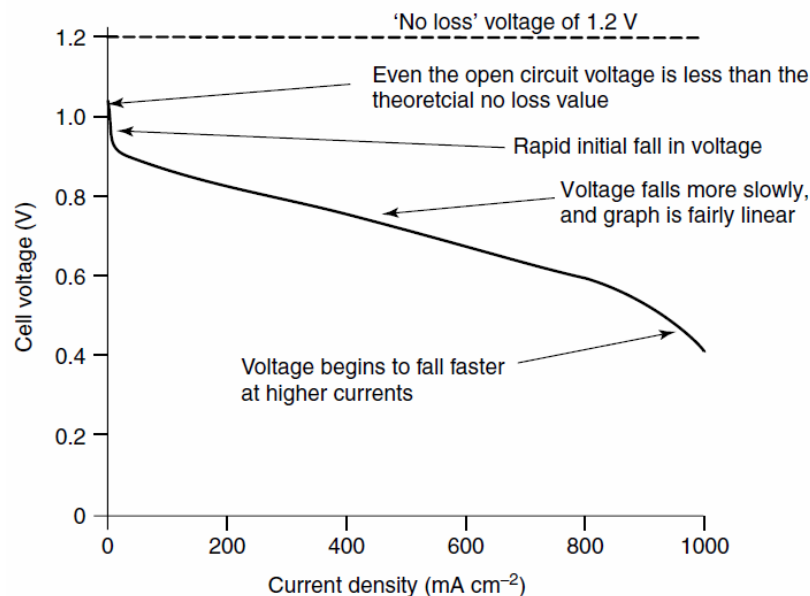


Fig. 2 – Corba de polarització d'una pila de combustible. Font: [3]

A l'apartat 3.4 es detallaran els diversos tipus de pèrdues. Tot i així, per a una descripció més detallada de les pèrdues que hi ha en una pila de combustible, així com les equacions que les governen, veure l'apartat 2.5 de [2], el Capítol 3 de [3], el Capítol 5 de [4], els Capítols 1 i 2 de [5] i l'apartat 3.2 de [18].

3.1.4. Arquitectura

Tal i com s'ha explicat en la introducció, una pila de combustible és un conjunt de cel·les unitàries connectades en sèrie. Cada cel·la unitària pot produir aproximadament 1V de



corrent contínua de manera que, quantes més cel·les es connecten, més gran és el voltatge de la pila. La cel·la unitària és un dispositiu molt simple comparat amb altres dispositius de conversió d'energia, com un motor, i està formada pels següents elements:

- Ànode
- Càtode
- Electròlit
- Catalitzador

Aquests elements i les seves funcions s'explicaran amb més detall en la següent secció. La Fig. 3 mostra l'arquitectura i com es distribueixen les diverses parts:

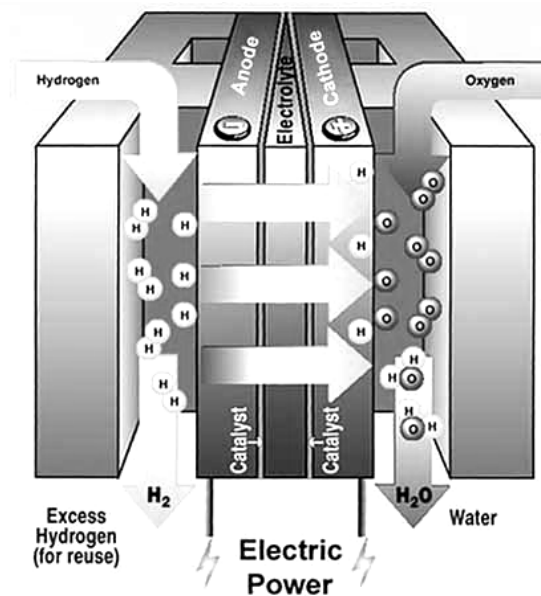


Fig. 3 – Arquitectura de la cel·la unitària. Font: [29]

En aquest cas, la cel·la s'alimenta amb hidrogen i oxigen, que són el combustible i l'oxidant, respectivament. Els productes són aigua i hidrogen sense reaccionar, el qual pot ser reutilitzat.

3.1.4.1. Els elèctrodes

Els elèctrodes consten de dues parts, que són la capa de difusió gasosa (*gas diffusion layer* o GDL, en anglès) i la capa del catalitzador (*catalyst layer* o CL). Tot i que en el model es negligia la capa del catalitzador degut al seu reduït gruix, en aquest apartat se li dedicarà



una breu descripció. Els elèctrodes han d'estar formats per un material porós, ja que els gasos reactius van dels canals de flux fins a la capa del catalitzador, on reaccionen i formen ions, electrons o molècules d'aigua, depenent de si estan a l'ànode o al càtode. Les diferents reaccions que es troben en cada tipus de pila de combustible es detallaran en la secció 3.2. La capa de difusió gasosa cal que tingui les següents característiques [4]:

- Alta conductivitat elèctrica
- Químicament i mecànicament estable en el rang de temperatures de treball
- Fabricació fàcil
- Baix cost
- Bona interacció física, química i tèrmica amb la resta de components
- Porositat adequada

Les capes de difusió gasosa estan fetes d'un material porós i elèctricament conductor, com pot ser la tela (o paper) de carboni. L'estructura d'aquest material permet que el gas es pugui escampar mentre es difon per tal de maximitzar l'àrea superficial de contacte amb la capa del catalitzador. Els gruixos de la capa de difusió gasosa varien entre 2 i $4 \cdot 10^{-4}$ m, amb unes porositats que es mouen entre el 70 i el 80%. La capa de difusió gasosa també ajuda en la gestió de l'aigua, ja que permet el pas de la quantitat justa de vapor per tal de tenir la membrana correctament humidificada. A més, ajuda a l'evacuació de l'aigua líquida formada en el càtode, evitant que hi hagi saturacions. Les cares exteriors de les GDL estan en contacte amb els col·lectors de corrent, que s'encarreguen de conduir els electrons formats a l'ànode per a què circulin pel circuit elèctric i tornar-los a introduir pel càtode, on reaccionen.

D'altra banda, la capa del catalitzador consisteix en una fina capa, entre 5 i $15 \cdot 10^{-6}$ m [4], on té lloc la reacció electroquímica. El material que la compon es basa en platí suportat per una estructura amorfa de carboni, amb una càrrega del catalitzador entre 1 i $5 \cdot 10^{-3}$ kg m⁻². Cal que la capa del catalitzador sigui efectiva a l'hora de separar les molècules en ions i electrons, fet que s'aconsegueix amb una gran àrea superficial (estructura granulada). A més, ha de tenir vies d'entrada pels reactius perquè puguin arribar a establir el contacte amb el catalitzador i vies de sortida per a la correcta evacuació dels productes de la reacció. Finalment, el fet que la capa del catalitzador tingui un gruix tan reduït millora el transport màssic i redueix notablement el cost de la pila de combustible.



3.1.4.2. L'electròlit

L'electròlit és un element bàsic per al bon funcionament de la pila de combustible, ja que és el responsable del transport iònic. Com es veurà en la secció 3.2, cada tipus de pila condueix un ió en concret (en el cas de la pila PEMFC es tracta d'ions hidrogen H^+ , per exemple). En general, l'electròlit ha de tenir les següents característiques [4]:

- Alta conductivitat iònica
- Impermeabilitat vers els reactius
- Química i mecànicament estable (dins els rangs de temperatura de treball)
- Baixa conductivitat elèctrica
- Fabricació fàcil
- De baix cost

En general és difícil trobar un element que tingui totes aquestes qualitats, i sovint s'agafen com a trets principals la conductivitat iònica i l'estabilitat química i mecànica. En el cas concret de la pila PEM, l'electròlit estàndard està fet d'un material totalment fluorinat basat en el Tefló, produït per l'empresa DuPont en els anys 60 per a aplicacions espacials, i es coneix comercialment com Nafion.

La membrana de Nafion es basa en un polímer amb PTFE (politetrafluoroetilè) com a cadena principal, amb grups d'àcid sulfònic afegits. El bon funcionament del Nafion com a conductor protònic es deu a què els protons salten entre grups SO_3 a través del material. Tot i així, per a una bona conductivitat protònica cal que el Nafion estigui ben hidratat, de manera que la hidratació de la membrana és un factor clau en el desenvolupament de les piles PEM [28]. La figura següent mostra l'estructura química del Nafion segons [20]:

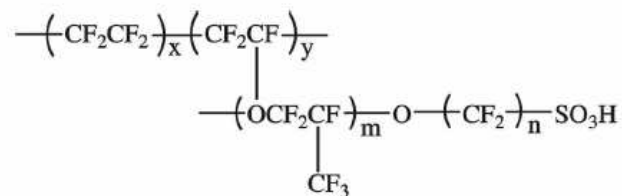


Fig. 4 – Estructura química del Nafion. Font: [20]



Existeixen diversos tipus de Nafion, segons quins valors prengui el paràmetre x , que pot variar entre 5 i 13,5. La resta de paràmetres valen $m=y=1$ i $n=2$. A [20] es pot trobar més informació sobre els diferents tipus de membranes que es troben actualment en el mercat.

3.1.5. Principi de treball

Tal i com s'ha definit al començament de l'apartat 3.1, una pila de combustible és un dispositiu d'energia que transforma directament energia química en elèctrica. Aquest és, també, el principi operatiu de les bateries. De fet, les bateries i les piles de combustible són piles galvàniques.

Una pila galvànica està formada per dos elèctrodes, un ànode i un càtode, i un electròlit. L'ànode és l'elèctrode negatiu i està fet d'una substància que està oxidada, o en altres paraules, que pot alliberar electrons. D'altra banda, el càtode és l'elèctrode positiu i està fet d'una substància que pot acceptar electrons o que es pot reduir. Quan es posen juntes, succeeix una reacció espontània d'oxidació-reducció i els electrons i els ions són intercanviats entre ambdós elèctrodes.

Per tal que aquesta reacció electroquímica es dugui a terme, els elements reactius han d'estar en contacte entre ells. Tot i així, si els elèctrodes estan en contacte directe, la reacció succeeix en les seves superfícies i els electrons són intercanviats directament, de manera que no en resulta cap treball útil. A més, tota l'energia de la reacció es transforma en calor. Per tal d'obtenir treball útil, aquests electrons s'han de forçar a circular per un camí extern que inclogui una càrrega, i els elèctrodes s'han de separar amb un element que condueixi ions però no electrons. Aquest element és l'electròlit. Un cop els elèctrodes han estat separats, l'electròlit ha estat situat entre ells i el camí extern ha estat establert, la reacció redox comença. La Fig. 5 pretén resumir el principi operatiu d'una pila galvànica:



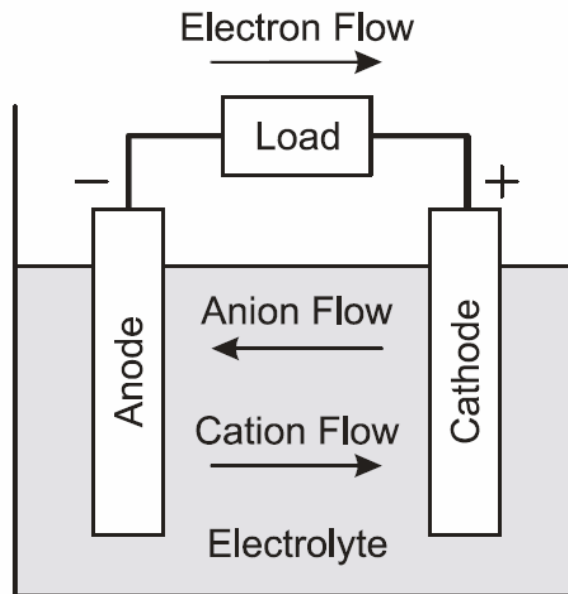


Fig. 5 – Principi operatiu d'una pila galvànica. Font: [1]

En una bateria, l'ànode es dissol en l'electròlit durant la reacció formant així ions carregats positivament, i deixant una acumulació d'electrons. Els ions positius (o cations) viatgen a través de l'electròlit fins al càtode i els electrons circulen a través del circuit extern també fins al càtode. Aquests fluxos continuen fins que l'ànode és consumit, l'electròlit és incapaç de proporcionar més cations o s'elimina el circuit de la càrrega.

En una pila de combustible, el combustible esdevé l'ànode i l'oxidant el càtode. Això vol dir que, en una pila de combustible, els gasos combustible i oxidant flueixen a través de canals situats als costats de l'electròlit, de manera que poden fer la reacció electroquímica. Mentre s'aportin el combustible i l'oxidant, la pila no parerà de funcionar, al contrari que en el cas de la bateria.

Encara que una pila de combustible pot treballar emprant diferents combustibles i oxidants, l'hidrogen ha estat considerat sempre el combustible més efectiu per a un ús pràctic de les piles, ja que té una altíssima reactivitat electroquímica comparat amb altres combustibles com hidrocarburs i alcohols. En el cas de l'oxidant, l'opció òbvia és l'oxigen, a causa de la seva alta reactivitat i la seva abundància en aire.

L'electròlit pot ser líquid o sòlid i és el tret característic entre els diferents tipus de piles de combustible, doncs cada electròlit condueix un ió en concret. Les piles de combustible també tenen un catalitzador basat en un metall noble, com el platí. Atès l'alt preu del platí, només tenen catalitzadors d'aquest material aquelles piles que treballen a baixes temperatures (per sota dels 100°C), mentre que les que treballen a altes temperatures tenen



catalitzadors de materials més barats, com el níquel. El catalitzador s'afegeix per fomentar les reaccions als elèctrodes.

3.2. Classificació de les piles de combustible

En aquest apartat es descriuen els principals tipus de piles de combustible. La característica principal que diferencia les piles entre sí es l'electròlit, que és l'element que marca la temperatura de treball. Hi ha electròlits sòlids i electròlits líquids. Un electròlit sòlid és millor que un de líquid perquè el darrer comporta problemes de manipulació.

Les piles de combustible d'alta temperatura (aquelles que treballen a més de 300°C [3]) disposen de suficient energia per realitzar el reformat intern del combustible i també tenen una cinètica més ràpida de les reaccions, de manera que no calen catalitzadors cars de platí. D'altra banda, les piles que treballen a baixa temperatura (des de temperatura ambient fins als 300°C [3]) no necessiten materials especials que resisteixin corrosió i temperatura, i poden ser utilitzades en aplicacions portàtils com per exemple telèfons mòbils o ordinadors portàtils.

3.2.1. Piles de combustible alcalines (AFC)

Les piles de combustible alcalines (*Alkaline Fuel Cells*, AFC) treballen des de temperatura ambient fins als 250°C i a una pressió aproximada de 1bar. Cada cel·la pot produir 1,2V de corrent contínua i la pila té una potència entre 300W i 15kW. Un cas concret de pila alcalina és la que es va emprar en el Transbordador Espacial (*Space Shuttle Orbiter*), amb una potència de sortida de 12kW, un volum de 0,36×0,38×1,14m i una massa de 120kg aproximadament [3]:



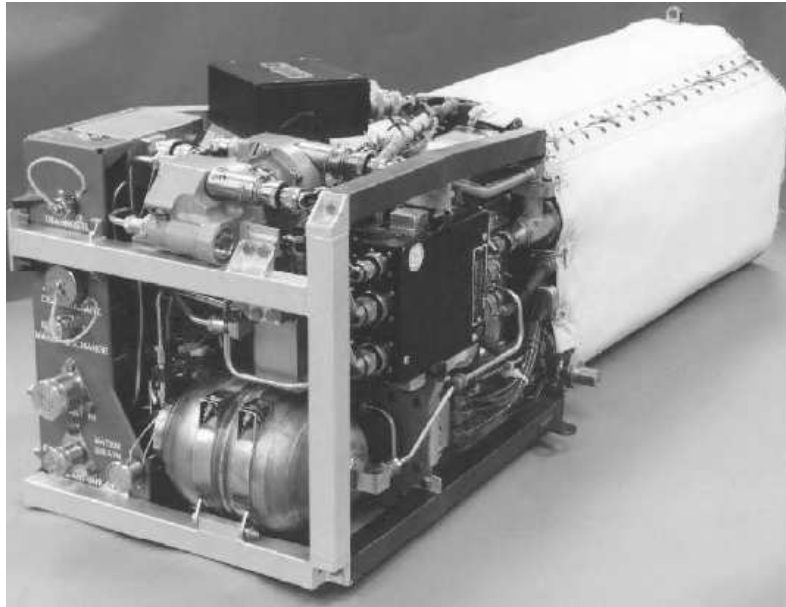


Fig. 6 – Pila de combustible de 12kW utilitzada al Transbordador Espacial. Font: [3]

L'electròlit utilitzat condueix ions hidroxil (OH^-) des del càtode fins a l'ànode i normalment està format per una mescla alcalina fosa com pot ser l'hidròxid de potassi (KOH). L'electròlit pot ser mòbil (un fluid que circula de forma continuada entre els elèctrodes) o estàtic (una pasta espessa retinguda per forces de capil·laritat en l'interior dels porus d'una matriu de suport tal com l'amiant). Els avantatges de les piles de combustible alcalines són que:

- Treballen a baixa temperatura
- Tenen temps d'engegada curts
- Tenen gran eficiència
- No necessiten els costosos catalitzadors de platí
- Tenen molt poca corrosió
- Tenen poca massa i volum

D'altra banda, els desavantatges són que:

- Són extremadament intolerants al CO_2 (suporten 350ppm com a màxim) i al CO, en menys mesura
- Tenen una gestió d'aigua complexa



- Tenen un temps de vida relativament curt (unes 5000h [5])

Les reaccions que succeeixen en les piles de combustible alcalines són:

Reaccions a l'ànode	Reaccions globals de la pila
$\text{H}_2 + 2\text{K}^+ + 2\text{OH}^- \Rightarrow 2\text{K} + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{K} \Rightarrow 2\text{K}^+ + 2\text{e}^-$	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \Rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \Rightarrow 2\text{OH}^-$
Reaccions al càtode	
$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2\text{OH}$ $2\text{OH} + 2\text{e}^- \Rightarrow 2\text{OH}^-$	

3.2.2. Piles de combustible de carbonat fos (MCFC)

Les piles de combustible de carbonat fos (*Molten Carbonate Fuel Cells*) treballen a uns 650°C i a una pressió entre 1 i 10bar. Cada cel·la pot produir 0,7V de corrent contínua i la pila sencera té una potència de sortida des de 10kW fins a 3MW. Un exemple d'aquest tipus de piles és la DFC3000 amb 2,8MW de potència, model desenvolupat per l'empresa FuelCell Energy. En realitat es tracta de tota una planta que consta de les piles de carbonat fos i sistemes de bombeig, de refrigeració i d'aprofitament de la calor residual. La pila en sí mesura 4x4x5m i té uns 48500kg de massa [9].

L'electròlit líquid utilitzat condueix ions carbonat (CO_3^{2-}) des del càtode fins a l'ànode i normalment està format per una mescla fosa de carbonats de liti i potassi retinguts per forces capil·lars en una matriu ceràmica de suport d'aluminat de liti. Els principals avantatges de les MCFC són que:

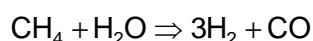
- Permeten el reformat espontani intern d'hidrocarburs lleugers
- Generen molta calor residual
- Tenen cinètiques de reacció altes
- No necessiten costosos catalitzadors de platí
- Tenen una eficiència alta

Els principals desavantatges que tenen són que:



- Són extremadament intolerants al sofre (1-5ppm com a màxim a l'ànode)
- Necessiten materials que siguin resistents a la corrosió, que tinguin estabilitat dimensional i que tinguin una gran resistència mecànica
- Tenen una gestió de l'aigua complexa
- Tenen un temps de vida relativament curt

Quan un hidrocarbur és utilitzat com a combustible, com per exemple el metà, absorbeix la calor i es sotmet a la reacció de reformat intern:



Les diferents reaccions que es desenvolupen a les piles de carbonat fos són:

Reaccions a l'ànode	Reaccions globals de la pila
$3\text{H}_2 + 3\text{CO}_3^{2-} \Rightarrow 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2 + 6\text{e}^-$ $\text{CO} + \text{CO}_3^{2-} \Rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \Rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \Rightarrow \text{CO}_2$
Reacció al càtode	
$2\text{O}_2 + 4\text{CO}_2 + 8\text{e}^- \Rightarrow 4\text{CO}_3^{2-}$	

3.2.3. Piles de combustible d'òxid sòlid (SOFC)

Les piles de combustible d'òxid sòlid treballen a temperatures de 1000°C i a pressions de 1bar. Cada cel·la pot produir entre 0,8 i 1V de corrent contínuu i la pila sencera és capaç de generar una potència entre 25kW i 2MW. El model comercial SFC-200 de Siemens Power Generation és una pila SOFC de 200kW de potència, amb una massa de 25000kg i unes mides de 2,9×3,7×11,4m [10].

L'electròlit condueix ions òxid (O^{2-}) des del càtode fins a l'ànode i és un electròlit en estat sòlid format per òxid de zirconi estabilitzat amb òxid d'itri. Aquestes piles estan construïdes per deposició seqüencial, com els processadors dels ordinadors, de diverses capes de material. Les configuracions més habituals són els dissenys tubulars i plans. Els principals avantatges d'aquestes piles són que:

- Permeten el reformat espontani intern de combustibles hidrocarburs



- Generen un alt grau de calor residual
- Tenen una eficiència molt alta
- Tenen cinètiques de reacció ràpides, de manera que no necessiten catalitzadors de metalls nobles

Els desavantatges són que:

- Tenen una intolerància moderada al sofre (sobre les 50ppm màximes)
- Necessiten materials que tinguin la conductivitat especificada, romanguin sòlids a altes temperatures, siguin químicament compatibles amb altres components de la pila, tinguin estabilitat dimensional i gran resistència mecànica

Les reaccions en aquestes piles de combustible són:

Reaccions a l'ànode	Reaccions globals de la pila
$H_2 + O^{2-} \Rightarrow H_2O + 2e^-$	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \Rightarrow H_2O$
$CO + O^{2-} \Rightarrow CO_2 + 2e^-$	
Reacció al càtode	$CO + \frac{1}{2}O_2 \Rightarrow CO_2$
$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \Rightarrow O^{2-}$	

3.2.4. Piles de combustible de membrana d'electròlit polimèric (PEMFC)

Les piles de combustible de membrana d'electròlit polimèric també es poden anomenar de membrana d'intercanvi de protons. Casualment, en anglès ambdós noms tenen les mateixes inicials (*Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells* i *Proton Exchange Membrane Fuel Cells*). Les condicions de treball són des de temperatura ambient fins a 100°C i entre 1 i 3bar de pressió. Cada cel·la pot produir aproximadament 1,1V de corrent continu i una potència compresa entre 1W i 200kW. Un dels models que comercialitza l'empresa Ballard és el "FCvelocity – 9SSL", orientat a aplicacions de vehicles tipus carretons elevadors. El model que proporciona 4,4kW de potència mesura 0,11×0,06×0,76m i té una massa de 7,2kg [11].





Fig. 7 – Model *FCvelocity-9SSL* d'una PEMFC, fabricada per Ballard. Font: [11]

Aquests dispositius tenen una gran varietat de mides degut als diferents tipus d'aplicacions, des de bateries de telèfons mòbils fins a energia motriu per vehicles. L'electròlit emprat condueix ions hidrogen (H^+) des de l'ànode fins al càtode i està fet d'un film sòlid polimèric no corrosiu que consisteix en una forma de Tefló acidificat, anomenat comercialment Nafion. Els avantatges de les PEMFC són que:

- Treballen a baixa temperatura
- Són tolerants al diòxid de carboni
- Tenen densitats altes de voltatge, corrent i potència
- Són compactes i fortes, i poden treballar en qualsevol posició i orientació

D'altra banda, els desavantatges són que:

- Poden tolerar fins a 50ppm de monòxid de carboni i poques ppm del total dels compostos de sofre
- Necessiten la humidificació dels gasos reactius
- Utilitzen un catalitzador de platí molt car així com una membrana també cara



Les diferents reaccions que succeeixen a les piles PEM són:

Reacció a l'ànode	Reacció global de la pila
$H_2 \Rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \Rightarrow H_2O$
Reacció al càtode	
$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- + 2H^+ \Rightarrow H_2O$	

3.2.4.1. Piles de combustible PEM de metanol directe (DMFC)

Aquestes piles són un cas particular de les piles PEM, on s'utilitza metanol com a combustible en lloc d'hidrogen. La reacció electroquímica quan s'utilitza metanol allibera menys energia que quan s'utilitza hidrogen pur, però és una tecnologia més segura perquè el combustible es troba en estat líquid enlloc de ser un gas pressuritzat. Els avantatges de les piles de combustible DMFC són:

- El metanol és un combustible abundant i es reforma fàcilment
- Utilitzar un combustible líquid es tradueix en utilitzar una tecnologia més segura

Els desavantatges són que:

- Poden contaminar-se amb espècies intermèdies produïdes en l'oxidació del metanol
- Necessiten un catalitzador de metall noble
- El metanol és una substància tòxica

Les diferents reaccions de les piles de metanol directe són:

Reacció a l'ànode	Reacció global de la pila
$CH_3OH + H_2O \Rightarrow 6H^+ + CO_2 + 6e^-$	$CH_3OH + \frac{3}{2}O_2 \Rightarrow CO_2 + 2H_2O$
Reacció al càtode	
$\frac{3}{2}O_2 + 6e^- + 6H^+ \Rightarrow 3H_2O$	



3.2.5. Piles de combustible d'àcid fosfòric (PAFC)

El rang de temperatures de treball de les piles d'àcid fosfòric es troba entre els 150 i els 220°C. Cada cel·la pot produir 1,1V de corrent contínua i la pila té una potència de sortida entre 50kW i 11MW. La vida útil d'aquest tipus de piles pot oscil·lar entre les 10000h i les 50000h [5]. Un cas concret d'aquestes piles és "Model 400", de UTC Power, una pila de 400kW que mesura 2,5×3×9m i pesa uns 27000kg [8].



Fig. 8 – Pila de combustible de 400kW Model 400 fabricat per UTC Power. Font: [8]

L'electròlit emprat condueix ions hidrogen (H^+) des de l'ànode fins al càtode i està format per àcid fosfòric líquid a l'interior d'un material de matriu de carbur de silici. Els principals avantatges d'aquests tipus de piles són que:

- Treballen a baixes temperatures
- Toleren el diòxid de carboni
- L'electròlit té unes característiques estables i és poc volàtil

Els desavantatges són els següents:

- Només toleren el 2% de monòxid de carboni i 50ppm del total de compostos de sofre
- Utilitzen un electròlit líquid corrosiu
- Permeten l'entrada de l'aigua producte que dilueix l'electròlit



- Són grans i pesades
- No poden reformar internament els combustibles hidrocarburs
- S'han d'escalfar prèviament abans de posar-se en funcionament

Les diferents reaccions que s'hi desenvolupen són:

Reacció a l'ànode	Reacció global de la pila
$H_2 \Rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \Rightarrow H_2O$
Reacció al càtode	
$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- + 2H^+ \Rightarrow H_2O$	

3.2.6. Altres tipus de piles de combustible

Com a conseqüència de la recerca continuada en aquesta matèria, s'han desenvolupat altres tipus de piles de combustible. A continuació s'enumeren les més destacades:

- Piles de combustible d'aire-zinc (ZAFC)
- Piles de combustible de ceràmica protònica (PCFC)
- Piles de combustible biològiques (BFC)
- Piles de combustible de borohidrur directe
- Piles de combustible d'hidrur metàl·lic
- Piles de combustible d'àcid fòrmic
- Piles de combustible d'etanol directe

Cal destacar els tres primers tipus de piles pel seu desenvolupament i millora en els últims anys, i el seu guany en importància. Per a una descripció detallada d'aquestes piles, consultar les pàgines 35-50 de [4].



3.2.7. Taula comparativa

En les seccions prèvies a aquest apartat, s'han descrit de forma resumida els diversos tipus de piles de combustible. La següent taula pretén mostrar, de forma general, les característiques principals de tots aquests dispositius:

	AFC	MCFC	SOFC	PEMFC	DMFC	PAFC
Combustible	H ₂	H ₂ /CO	CO, H ₂	H ₂	CH ₃ OH+H ₂ O	H ₂
Electròlit	KOH	Li, Na i K ₂ CO ₃	YSZ*	Nafion	Nafion	H ₃ PO ₄
Ió transferit	OH ⁻	CO ₃ ²⁻	O ²⁻	H ⁺	H ⁺	H ⁺
Catalitzador	Pt o Ni	Ni	Ni/YSZ	Pt	Pt/Ru	Pt
Temperatura [°C]	TA [†] – 250	620 – 660	600 – 1000	TA – 100	TA – 100	150 – 220
Pressió [bar]	1 – 4	1 – 10	1	1 – 3	1 – 3	3 – 10
Contaminants [ppm]	CO ₂	H ₂ S, HCl, As, NH ₃ , pols	S<100	CO<100, S, pols	CO<100, S, pols	CO<100, S, pols, NH ₃
Màxima Eficiència [%]	64	50	65	58	40	42
Aplicacions	Programes espacials, energia portàtil	Generació estacionària	Generació estacionària, APU	Generació estacionària, portàtil i vehicles	Electrònica portàtil, APU	Generació Estacionària

Taula 1 – Taula comparativa entre els diferents tipus de piles de combustible

En aquesta secció del capítol 3 s'han descrit les característiques principals de cada tipus de pila de combustible. Per a una descripció més detallada dels tipus de piles així com el seu procés de fabricació, veure [1] Mòdul 4, [2], [3] Capítols 4-7, [4] Capítol 3 i [5] Capítols 3, 4, 7-9 i 11.

* Zircònia estabilitzada amb ítria

† Temperatura ambient



3.3. Aplicacions

Un cop descrits els diversos tipus de piles de combustible, és més fàcil veure quina aplicació concorda millor amb cada tipus de pila.

3.3.1. Generació estacionària

Tal i com s'ha explicat a la secció 3.1.3, l'eficiència d'una pila de combustible no depèn de la seva mida, és a dir, un generador petit i de gran potència té la mateixa eficiència que un de més gran. Tanmateix, les piles més grans es dissenyen per tal d'aprofitar la seva calor, així que la seva eficiència global augmenta notablement respecte a una pila de mida menor. Per tant, les piles de generació estacionària s'han desenvolupat per produir des de centenars de kW fins a uns quants MW.

Les plantes més petites es situen a l'interior de les instal·lacions de l'usuari i produeixen calor a més d'electricitat. En altres paraules, les plantes més petites es dissenyen per ser plantes de cogeneració. D'altra banda, les plantes més grans normalment s'utilitzen per a fer distribució i en pocs anys seran considerades com a plantes base per la seva alta eficiència [2]. Les piles de combustible estacionàries són adients per moltes aplicacions, com per exemple:

- Fonts de generació primària
- Suport a la xarxa
- Cogeneració
- Sistemes de generació híbrids

La primera planta comercial *in situ* és la PC-25, una PAFC de 200kW desenvolupada per l'empresa UTC Fuel Cells, i s'ha instal·lat en hospitals, hotels i en grans edificis d'oficines. Les principals característiques de la planta són:

- Mesura 3m d'ample per 3m d'alçada i 5,5m de llargada
- El pes de la planta són aproximadament 17000kg
- Pot arribar a produir fins a 200kW amb gas natural com a combustible
- Els voltatges de sortida són 480/277V a 60Hz i 400/230V a 50Hz
- L'energia tèrmica produïda és de 74000kJ/h a 60°C





Fig. 9 – Pila de combustible PC-25 desenvolupada per UTC Fuel Cells. Font: [2]

Una altra aplicació interessant és la planta híbrida pila de combustible/turbina de gas desenvolupada per *Siemens Westinghouse Power Corporation*. En aquesta planta híbrida, la pila de combustible substitueix la cambra de combustió de la turbina de gas, produint aproximadament 1MW de potència amb el 60% d'eficiència quan treballa amb gas natural. Per informació més detallada, consultar les pàgines 1-15 – 1-20 de [2] i les pàgines 72-85 de [4].

3.3.2. Vehicles

Ja que el rang de potències generades és força gran, les piles de combustible poden ser l'energia motriu de diferents medis de transport:

- Automòbils
- Autobusos
- Vehicles utilitaris
- Ciclomotors i bicicletes
- Vehicles aeris no tripulats (UAV)



3.3.2.1. Automòbils

Durant l'última dècada, els cotxes amb piles de combustible han estat desenvolupats per la seva eficiència i les baixes emissions. Aquests vehicles normalment utilitzen hidrogen comprimit com a combustible, però també es poden utilitzar altres combustibles hidrocarburs com el metanol. Les piles PEMFC i DMFC són els tipus de piles de combustible més emprats degut a la seva baixa temperatura de treball.



Fig. 10 – Mercedes Benz Classe B F-Cell. Font: [12]

Un dels models que en breu es fabricarà en sèrie és el Classe B F-Cell de Mercedes Benz, amb una potència de 100kW [12]. Honda, d'altra banda, ja ha iniciat la comercialització del seu model FCX Clarity, però de moment només en el continent americà [16]. Malgrat totes les millores fetes en aquests vehicles, els cotxes amb piles de combustible encara són massa cars, de manera que no són una opció viable. Per tal d'ampliar la producció de piles de combustible per vehicles, s'han de millorar els següents aspectes:

- S'han de crear noves tècniques per producció en massa i nous materials per tal de reduir el cost de producció
- S'ha de canviar el catalitzador si s'utilitzen altres combustibles a part de l'hidrogen
- Cal reduir la mida i el pes dels tancs de combustible

Encara que l'hidrogen sembla ser el combustible perfecte ja que no genera contaminació, la seva producció i els seu emmagatzemament són problemes importants que cal atendre. Primerament, els vehicles amb piles de combustible necessiten estacions de



subministrament d'hidrogen, el que implica que cal establir una infraestructura per l'hidrogen. Tot i així, ja s'han construït moltes estacions als Estats Units, Japó i Alemanya.

L'hidrogen pot ser emmagatzemat de diverses maneres, que són com a gas comprimit, líquid o hidrurs metàl·lics. Els tancs que emmagatzemen gasos comprimits normalment són voluminosos, de manera que cal reduir la seva mida. Els dipòsits d'hidrogen líquid són menys voluminosos però s'han de mantenir a unes temperatures extremadament baixes, tal i com s'ha vist a la secció 3.1.2.

Sembla que una solució viable és utilitzar altres combustibles que no siguin hidrogen i reformar-los directament a bord, eliminant alhora els problemes d'emmagatzemament en els vehicles i d'infraestructura de l'hidrogen. Malgrat tot, reformar el combustible a bord comporta diversos problemes:

- Els vehicles passen a tenir poques emissions, enlloc de cap
- Creix la complexitat, la mida, el pes i el cost de tot el sistema de propulsió.

3.3.2.2. Autobusos

Encara que els autobusos necessiten més potència que els automòbils, són els millors candidats per a introduir les piles de combustible en el mercat comercial. Els automòbils no poden portar dipòsits pesants i voluminosos d'hidrogen, però això no és un problema per als autobusos. A més, els autobusos poden emmagatzemar una quantitat més gran d'hidrogen i poden ser abastits de combustible un cop al dia en una instal·lació central.

La comercialització dels busos amb piles de combustible encara és un fet complicat a causa del cost i la duració de la pila de combustible. Tot i així, en els últims deu anys els fabricants d'autobusos han desenvolupat uns quants models de busos amb pila d'hidrogen que han estat circulant per ciutats com Amsterdam, Barcelona o Londres [8]. Els combustibles usats més comunament són hidrogen comprimit, metanol i zinc, i els tipus de piles emprats són PEMFC, DMFC, PAFC i ZAFC.

3.3.2.3. Vehicles utilitaris

Molts d'aquests vehicles avui en dia ja funcionen amb electricitat. Per tant, són fàcilment adaptables a la tecnologia de les piles de combustible. Alguns exemples de vehicles propulsats amb piles de combustible són:

- Carretons elevadors
- Cadires de rodes



- Vehicles no tripulats
- Vaixells
- Cotxes de golf

Moltes proves de vehicles utilitaris funcionant amb piles de combustible han demostrat que tenen menors costos operatius i menys manteniment. Un altre gran avantatge és que aquests vehicles poden treballar en interiors degut a les seves emissions nul·les. Els combustibles més utilitzats són hidrogen comprimit, metanol, hidrurs metàl·lics i borohidru de sodi (NaBH_4) i les piles més utilitzades són PEMFC, DMFC i AFC. La mostra un carretó elevador desenvolupat per Toyota l'any 2005, mogut per una pila PEMFC i que li dona una potència de 30kW i una capacitat de càrrega de 2500kg [13]:



Fig. 11 – Carretó elevador desenvolupat per Toyota el 2005. Font: [13]

3.3.2.4. Ciclomotors i bicicletes

Els ciclomotors i les bicicletes estan esdevenint els millors medis de transport en ciutats molt poblades. Les piles de combustible poden ser utilitzades en aquests vehicles doncs demanden poca potència. Tot i el desenvolupament de diversos models [4], els dipòsits de combustible encara són un gran repte. Els combustibles més utilitzats són hidrogen comprimit, metanol i hidrurs metàl·lics, i els tipus de piles més utilitzats són PEMFC i DMFC.



3.3.2.5. Vehícles aeris no tripulats (UAV)

Els vehícles aeris no tripulats, en anglès *Unmanned Aerial Vehicles* (UAV), són avions que poden realitzar diverses tasques, com missions de reconeixement i de teledetecció. Aquestes aeronaus estan propulsades per motors de turbina de gas, però les investigacions recents s'estan orientant en propulsar-les amb piles PEMFC d'hidrogen comprimit o líquid en lloc de turbines de gas.

Les piles de combustible de membrana d'intercanvi protònic tenen una elevada densitat d'energia i també tenen una elevada eficiència si es comparen amb altres tecnologies disponibles (per exemple, una turbina de gas de 5MW d'una central de generació té un rendiment del 35%, aproximadament). De fet, les piles de combustible amb hidrogen líquid tenen més energia específica que els motors de combustió interna alimentats amb hidrocarburs. Tot i així, les piles es caracteritzen per una potència específica reduïda, que és un indicador del comportament de l'avió. És a dir, la primera característica que cal maximitzar és la potència específica de la pila. Altres aspectes importants són que els sistemes de piles de combustible aplicats a UAV han de tenir alta eficiència i també que cal que l'estructura de l'avió tingui un baix pes.

L'institut de recerca *Georgia Tech Research Institute* del *Georgia Institute of Technology* a Atlanta ha desenvolupat un avió no tripulat propulsat per una pila de combustible [7]. Aquesta nau té una llargada de 3m i una amplada de 7m aproximadament i és l'avió no tripulat més gran construït fins al moment que funciona amb una pila de combustible d'hidrogen comprimit.



Fig. 12 – Avió no tripulat desenvolupat pel GIT a Atlanta, 2007. Font: [7]



Pel que fa als avions tripulats, fins al dia d'avui hi ha dues entitats que han presentat els seus models. La primera entitat és el centre R+D alemany DLR, que l'any 2008 va presentar el seu model d'avió tripulat Antares DLR-H2 i que funciona amb hidrogen comprimit [15]. Boeing, d'altra banda, ha adaptat una avioneta tripulada impulsada amb piles de combustible tipus PEM [6]. A diferència del cas anterior, el motor elèctric no està exclusivament alimentat amb la pila de combustible, sinó que en realitat és un sistema híbrid de pila de combustible i bateria de ió-liti.

De moment, sembla que cal molta més investigació en el camp de les piles de combustible per tal que puguin propulsar avions comercials de llarga distància. Les potències que generen les piles no són suficients per aquest tipus d'avions, tot i que sí que podrien generar l'electricitat necessària a bord [6]. La secció següent tracta aquest tipus d'aplicacions de les piles de combustible.

3.3.3. Sistemes de potència auxiliars (APU)

Les piles de combustible no només poden servir com a font primària de generació d'energia en plantes estacionàries o vehicles, sinó que també poden esdevenir aplicacions secundàries com els sistemes de generació auxiliars (en anglès, *Auxiliary Power Systems*, APU). Els APU són dispositius que entreguen energia que no és de propulsió en vehicles, com per exemple els sistemes de refrigeració, la il·luminació o els equips de comunicació. Per tant, els sistemes de generació auxiliars es poden utilitzar en camions, avions, trens o automòbils. A la Fig. 13 es pot veure un model de BMW que, en col·laboració amb UTC Power, incorpora una pila PEMFC de 5kW que proporciona al vehicle tota l'electricitat que necessita, fins i tot amb el motor aturat [8]:



Fig. 13 – BMW Sèrie 7 amb pila PEMFC, 1999. Font: [8]



Al contrari que passa amb els sistemes de propulsió en vehicles, les aplicacions dels APU no necessiten una millora del comportament ni un baix cost. Per aquestes raons, el mercat de les APU està esdevenint més i més atractiu [2]. Molts sistemes han estat dissenyats i construïts, de manera que hi ha molta informació en aquest camp. Una informació més detallada i extensa dels sistemes de generació auxiliars es pot trobar a [2] pàgines 1-23 fins a 1-32, [5] pàgines 99 a 102, 277 a 282 i 358 i 359, .

3.3.4. Generació portàtil

Les aplicacions de generació portàtil estan centrades bàsicament en piles de combustible petites. Utilitzar aquests dispositius té el gran avantatge de tenir una font d'energia portable i de gran duració, que allarga el temps de funcionament de qualsevol aparell electrònic sense haver de recarregar-li la bateria. Les piles de combustible portàtils poden substituir les bateries recarregables en moltes aplicacions perquè són lleugeres i pràctiques. Les aplicacions més importants de les piles de combustible portàtils són [4]:

- Ordinadors portàtils
- Eines elèctriques
- Telèfons mòbils
- Càmeres de vídeo
- Equipament militar
- Carregadors de bateries
- Ordinadors
- Vehicles no tripulats aeris i submarins

Un cop més, el problema més crític d'aquests dispositius és l'emmagatzemament del combustible. Com que l'hidrogen té una densitat molt baixa, el seu dipòsit seria massa gran per a una aplicació portàtil. Una solució viable és utilitzar metanol o etanol, enlloc d'hidrogen, com a combustible. Ambdós combustibles poden alimentar la pila directament o poden ser reformats prèviament abans de ser utilitzats. En l'actualitat, l'únic tipus de pila de combustible adient per a aquestes aplicacions és la DMFC. Una de les empreses amb més importància en el sector és MTI Micro Fuel Cells, que es dedica a fer piles DMFC per a dispositius electrònics [14].





Fig. 14 – Telèfon mòbil Mobion® Smartphone de MTI Micro, alimentat amb una pila DMFC. Font: [14]

3.4. Equacions de les piles de combustible

Les nombroses equacions que descriuen el funcionament i els fenòmens que es desenvolupen en les piles de combustible es poden classificar en diverses àrees segons la seva naturalesa:

- Equacions termodinàmiques
- Equacions electroquímiques
- Equacions del transport de càrrega
- Equacions del transport de massa
- Equacions de transferència de calor
- Equacions generals

Com es pot veure, la formulació de les piles de combustible és realment extensa. A [4], capítols de 5 a 10, es pot trobar una explicació detallada de totes les equacions i dels fenòmens que representen. Cal tenir clar que l'objectiu del present projecte és modelar una



pila de combustible però no de la forma més detallada possible, sinó de manera que permeti obtenir resultats fàcilment i de forma fiable, sense caure en simplificacions excessives.

3.4.1. Equacions generals

Les equacions que es presenten a continuació es poden adaptar per a qualsevol tipus de pila, sense tenir en compte la seva geometria [4].

3.4.1.1. Conservació de la massa

La següent equació expressa la conservació de la massa en una pila de combustible:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho v) = S_m \quad 3-6$$

On ρ és la densitat en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, v és la velocitat en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ i S_m representa una font de massa addicional. Aquesta equació és vàlida per tots els processos interns de la pila, com el flux del fluid, la difusió i les reaccions electroquímiques.

3.4.1.2. Conservació del moment

La conservació del moment es representa mitjançant l'equació de Navier-Stokes. Alguns models no tenen en compte, però, aquesta equació:

$$\frac{\partial(\rho v)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho v) = -\nabla p + \nabla \cdot (\mu_{\text{mescla}} \nabla v) + S_M \quad 3-7$$

On el terme μ_{mescla} representa la viscositat dinàmica mitjana de la mescla, en $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$, p és la pressió del fluid en Pa i S_M representa el conjunt de forces externes al cos.

3.4.1.3. Conservació de l'energia

Les propietats dels materials de la pila així com els ritmes de les reaccions depenen fortament de la temperatura. Les variacions de la temperatura venen descrites per la següent equació:

$$(\rho c_p)_{\text{eff}} \frac{\partial T}{\partial t} + (\rho c_p)_{\text{eff}} (v \cdot \nabla T) = \nabla \cdot (k_{\text{eff}} \nabla T) + S_e \quad 3-8$$

On c_p és la capacitat calorífica específica mitjana en $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$, T és la temperatura en K, k és la conductivitat tèrmica en $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ i S_e és el terme de font d'energia.



3.4.1.4. Conservació de les espècies

L'equació del balanç d'espècies representa la conservació màssica de les espècies per a cada reactiu. Per la fase gas, es té:

$$\frac{\partial(\varepsilon \rho x_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (v \varepsilon \rho x_i) = (\nabla \cdot \rho D_i^{eff} \nabla x_i) + S_{s,i} \quad 3-9$$

On ε és la porositat de la GDL, x_i és la fracció molar de l'espècie gasosa, D^{eff} és el coeficient de difusió de la capa de difusió gasosa, en $m^2 s^{-1}$ i $S_{s,i}$ és la font addicional d'espècies. Aquest darrer terme és zero en totes les parts de la pila excepte en les capes del catalitzador, on les espècies són consumides i creades en les reaccions electroquímiques (apartat 3.2.4). Pel cas de l'hidrogen i l'oxigen, es té:

$$S_{s,H_2} = -i_a \frac{M_{H_2}}{2F} \quad 3-10$$

$$S_{s,O_2} = -i_c \frac{M_{O_2}}{4F} \quad 3-11$$

On i_a i i_c són les densitats de corrent a l'ànode i al càtode, respectivament, en $A m^{-2}$. Més endavant es detallarà la formulació d'aquests dos paràmetres.

3.4.1.5. Conservació de la càrrega

L'equació de la conservació de la càrrega descriu el transport de la corrent en una pila de combustible. Per la corrent elèctrica es té:

$$\nabla \cdot (\sigma_s^{eff} \nabla \phi_s) = S_{\phi_s} \quad 3-12$$

De forma similar, per la corrent iònica es té:

$$\nabla \cdot (\sigma_m^{eff} \nabla \phi_m) = S_{\phi_m} \quad 3-13$$

Els termes σ_s^{eff} i σ_m^{eff} són la conductivitat elèctrica en la fase sòlida i la conductivitat iònica a la fase electrolítica, respectivament, expressats en $S m^{-1}$. ϕ_s és el potencial elèctric de la fase sòlida en V, ϕ_m és el potencial iònic de la fase electrolítica en V i S_{ϕ} és el terme de font, que



representa la corrent volumètrica de transferència i que és nul fora de les capes del catalitzador.

3.4.1.6. Transport màssic i elèctric als elèctrodes

Tal i com ja s'ha vist en la secció 3.1.4.1, els elèctrodes es basen en una substància porosa que actua de medi per al transport dels gasos combustible i oxidant. Per calcular el flux màssic de gas hi ha tres models possibles [4], però només es donaran detalls dels dos més importants:

- La Llei de Fick: és el model més simple de difusió, ja que només contempla el cas de difusió amb dues espècies gasoses. La següent equació representa la Llei de Fick en forma diferencial [17]:

$$N_i = -cD_{ij}\nabla x_i \quad 3-14$$

On c és la concentració molar total en mol m⁻³, D_{ij} és el coeficient de difusió (o difusivitat) en m² s⁻¹ i x_i és la fracció molar del gas. N_i és el flux màssic difusiu i s'expressa en kg m⁻² s⁻¹. La Llei de Fick es pren com a model de transport màssic en el present estudi. En el cas que es vulgui modelar una mescla gasosa de tres o més components (i.e., aire humit), cal utilitzar una equació multicomponent tal com la de Stefan-Maxwell.

- Model d'Stefan-Maxwell: com ja s'ha explicat, aquest model s'utilitza en cas de tenir sistemes amb diversos components. En el cas de tenir N espècies diferents, es defineix el gradient de la fracció molar de l'espècie i com [17]:

$$\nabla x_i = -\sum_{j=1}^N \frac{1}{cD_{ij}} (x_j N_i - x_i N_j) \quad 3-15$$

Tal i com ja s'ha comentat, el terme D_{ij} fa referència a la difusivitat binària (difusió entre l'espècie i i l'espècie j). L'estudi present té com a objectiu presentar un model simplificat, de manera que en les seccions posteriors ja s'explicarà quins valors s'utilitzen pel paràmetre D_{ij} . Per a una informació més detallada d'aquest terme i la seva relació amb diversos paràmetres físics, consultar [17].

- El tercer model és el model del *Dusty Gas*, o de la pols de gas, que és una variant del model de Stefan-Maxwell amb l'afegit que té en compte la difusió de Knudsen [4].



Pel que fa al transport de càrrega, les equacions que modelen el moviment dels electrons a través dels elèctrodes i el moviment dels ions a través de l'electròlit es basen en la Llei d'Ohm, un balanç de càrrega i les equacions de conservació de la càrrega. D'entrada, es defineixen la corrent elèctrica i la corrent iònica com:

$$i_e = -\sigma_s^{eff} \cdot \nabla \phi_s \quad 3-16$$

$$i_i = -\sigma_m^{eff} \cdot \nabla \phi_m \quad 3-17$$

Aquestes dues equacions, com es pot veure, es basen en la Llei d'Ohm en forma diferencial. Els termes i_e i i_i són la corrent elèctrica i la corrent iònica, respectivament, ϕ és el corresponent potencial i σ^{eff} és la conductivitat. La relació entre ambdues corrents és evident; en el cas de la pila PEMFC, a la capa activa de l'ànode s'hi desenvolupa la reacció de dissociació de l'hidrogen (apartat 3.2.4), mentre que a la capa activa del càtode els protons, els electrons i l'oxigen es combinen per formar molècules d'aigua. Per tant, la corrent total generada a l'ànode ha de ser igual a la corrent consumida al càtode, o el que és el mateix:

$$\nabla i_e + \nabla i_i = 0 \quad 3-18$$

Finalment, la conservació de la càrrega es descriu mitjançant les equacions 3-12 i 3-13, presentades a l'apartat 3.4.1.5.

3.4.1.7. Transport màssic i iònic a l'electròlit

Per tal de modelar el transport dels ions a l'electròlit, cal plantejar i resoldre un seguit d'equacions que ja s'han presentat en les seccions anteriors: les equacions 3-12 i 3-13, i les equacions 3-16 i 3-17. En el cas concret de la pila PEMFC, cal tenir en compte un fet addicional. Per tal que la membrana pugui transportar ions hidrogen ha d'estar hidratada, de manera que és necessari fer un càlcul del perfil de l'aigua a l'electròlit. Tot i així, el model que es presentarà tindrà com a hipòtesi que el contingut d'aigua de la membrana és constant en tot moment.

3.4.2. Equacions termodinàmiques

A la secció 3.1.3 s'han presentat diversos conceptes bàsics de la termodinàmica de les piles de combustible. Un dels conceptes és el potencial de Nernst, que, com ja s'ha comentat, és el potencial ideal en circuit obert de la pila. És clar que les condicions de treball dels diversos tipus de piles de combustible són força diferents entre sí. Per tal de calcular el potencial de



Nernst per una pila en unes condicions qualssevol de pressió i temperatura, cal aplicar la següent equació [2], [3], [4], [5]:

$$E = E_r - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left[\prod_i \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^{\nu_i} \right] \quad 3-19$$

On E és el voltatge real de la pila, E_r és el voltatge en condicions estàndard (secció 3.1.3), R és la constant universal dels gasos, T és la temperatura absoluta, n és el nombre d'electrons intercanviats a la reacció, F és la constant de Faraday, p_i és la pressió parcial del gas "i" i p_0 és la pressió de referència. Per la formulació de l'equació anterior, s'ha tingut en compte que els gasos es comporten com a gasos ideals, ja que en general, les pressions a les que arriben els gasos no són gaire elevades. De l'equació 3-19 es pot veure que el potencial d'una pila de combustible és funció de la temperatura i la pressió dels gasos reactius.

3.4.3. Equacions electroquímiques

En aquest apartat es presenten les diverses equacions electroquímiques que es necessiten per modelar les corrents i els potencials de la pila de combustible. Tal i com ja s'ha vist a la secció 3.2.4, en una pila PEMFC hi ha dues reaccions separades on hi ha un intercanvi d'electrons. Aquest tipus de reaccions són les reaccions de reducció-oxidació o redox, on una substància anomenada reductor allibera electrons (s'oxida) i els cedeix a una altra substància anomenada oxidant (es redueix).

3.4.3.1. Cinètica de l'elèctrode

El desenvolupament de les reaccions electroquímiques en les capes del catalitzador es manifesta amb la transferència d'electrons i en un canvi de l'energia lliure de Gibbs (apartat 3.1.3). El ritme al que es desenvolupen aquestes reaccions ve donat pel consum o l'alliberament dels electrons, és a dir, de la corrent elèctrica. Segons la Llei de Faraday, la densitat de corrent (corrent d'electrons o ions per unitat d'àrea) és proporcional a la càrrega transferida i al consum del reactiu per unitat d'àrea [4], [18]:

$$i = n \cdot F \cdot j \quad 3-20$$

On i és la densitat de corrent en $A \cdot m^{-2}$, $n \cdot F$ és la càrrega transferida per unitat de massa en $C \cdot mol^{-1}$ i j és el flux de reactiu per unitat d'àrea, en $mol \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$. En l'equilibri, les reaccions de reducció i d'oxidació són simultànies, de manera que els reactius es van consumint al mateix



ritme. El consum del reductor i de l'oxidant és proporcional a la seva concentració [18], de manera que es pot escriure:

$$j_f = k_f \cdot C_{Ox} \quad 3-21$$

$$j_b = k_b \cdot C_{Re} \quad 3-22$$

On k_f i k_b són els coeficients de velocitat de la reacció d'oxidació i de reducció en s^{-1} , respectivament, i C_{Ox} i C_{Re} són les concentracions superficials dels reactius en $mol\ m^{-2}$. La diferència entre els electrons cedits i els electrons consumits és la corrent generada, que es pot escriure combinant les equacions 3-20, 3-21 i 3-22:

$$i = n \cdot F \cdot (k_f \cdot C_{Ox} - k_b \cdot C_{Re}) \quad 3-23$$

Com s'ha esmentat anteriorment, en l'equilibri, les dues reaccions tenen la mateixa velocitat i per tant, la densitat de corrent és nul·la. La velocitat a la que ambdues reaccions es desenvolupen en l'equilibri s'anomena densitat de corrent d'intercanvi. D'altra banda, els coeficients de velocitat de la reacció depenen de l'energia lliure de Gibbs:

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G}{R \cdot T}\right) \quad 3-24$$

On k_B és la constant de Boltzmann ($1,3805 \cdot 10^{-23} J\ K^{-1}$) i h és la constant de Planck ($6,621 \cdot 10^{-34} J\ s^{-1}$). Per les reaccions de reducció i oxidació, l'energia lliure de Gibbs es pot escriure com:

$$\Delta G = \Delta G_{ch} - \alpha_{Ox} \cdot F \cdot E \quad 3-26$$

$$\Delta G = \Delta G_{ch} + \alpha_{Re} \cdot F \cdot E \quad 3-25$$

On el terme ΔG_{ch} fa referència a la part química de l'energia lliure de Gibbs [18], α és el coeficient de transferència, F és la constant de Faraday i E és el potencial. Substituint cadascuna de les expressions de l'energia lliure de Gibbs a l'equació 3-24, es té:



$$k_f = k_{0,f} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_{Re} \cdot F \cdot E}{R \cdot T}\right) \quad 3-27$$

$$k_b = k_{0,b} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_{Ox} \cdot F \cdot E}{R \cdot T}\right) \quad 3-28$$

Un cop conegudes les expressions d'ambdós coeficients, es poden substituir a l'equació 3-23, resultant:

$$i = n \cdot F \cdot \left[k_{0,f} \cdot C_{Ox} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_{Re} \cdot F \cdot E}{R \cdot T}\right) - k_{0,b} \cdot C_{Re} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_{Ox} \cdot F \cdot E}{R \cdot T}\right) \right] \quad 3-29$$

Com ja s'ha comentat anteriorment, en l'equilibri la densitat de corrent és nul·la i el potencial val E_r . En aquest cas, partint de l'equació anterior, es té que la densitat de corrent d'intercanvi val:

$$i_0 = n \cdot F \cdot k_{0,f} \cdot C_{Ox} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_{Re} \cdot F \cdot E_r}{R \cdot T}\right) = n \cdot F \cdot k_{0,b} \cdot C_{Re} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_{Ox} \cdot F \cdot E_r}{R \cdot T}\right) \quad 3-30$$

Finalment, si es combinen les equacions 3-29 i 3-30, es troba la següent expressió:

$$i = i_0 \cdot \left[\exp\left(-\frac{\alpha_{Re} \cdot F \cdot (E - E_r)}{R \cdot T}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_{Ox} \cdot F \cdot (E - E_r)}{R \cdot T}\right) \right] \quad 3-31$$

Aquesta equació es coneix com l'equació de Butler-Volmer, i expressa la relació existent entre la densitat de corrent i el potencial d'una pila de combustible. La diferència entre el potencial E i el potencial reversible E_r s'anomena sobrepotencial, i és la diferència de potencial necessària per tal que la pila generi corrent. L'equació 3-31 és vàlida tant per l'ànode com pel càtode i, seguint les simplificacions de [18], es poden deduir les dues expressions següents:

$$i_a = -i_{0,a} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_{Ox,a} \cdot F \cdot (E_a - E_{r,a})}{R \cdot T}\right) \quad 3-32$$

$$i_c = i_{0,c} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_{Re,c} \cdot F \cdot (E_c - E_{r,c})}{R \cdot T}\right) \quad 3-33$$



Cal observar que el signe de la densitat de corrent a l'ànode és negatiu, fet que indica que els electrons surten de l'elèctrode, i a l'inrevés en el cas del càtode. Pel que fa al terme de la densitat de corrent d'intercanvi, cal tenir en compte la seva expressió per qualsevol pressió i temperatura [4], [18]:

$$i_0 = i_0^{ref} \cdot a_c \cdot L_c \cdot \left(\frac{P}{P^{ref}} \right)^\gamma \exp \left[-\frac{E_c}{R \cdot T} \cdot \left(1 - \frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \quad 3-34$$

On i_0^{ref} és la densitat de corrent d'intercanvi de referència (a 298K i 101325Pa) en $A \cdot m^{-2}$, a_c és l'àrea específica del catalitzador en $m^2 \cdot kg^{-1}$ (els valors oscil·len entre 60000 i 100000 [18]), L_c és la càrrega del catalitzador en $kg \cdot m^{-2}$ (típicament es troba entre 0,03 i 0,05 per catalitzadors de platí [18]), P és la pressió parcial del reactiu en Pa, P^{ref} és la pressió de referència del reactiu, γ és el coeficient de pressió, que en general val 1, E_c és l'energia d'activació en $J \cdot mol^{-1}$ i T^{ref} és la temperatura de referència, normalment 298K. La densitat de corrent d'intercanvi és una noció de la disponibilitat de l'elèctrode per generar corrent; és a dir, per qualsevol sobrepotencial, a més densitat de corrent d'intercanvi, més corrent és generada per la pila.

3.4.3.2. Pèrdues de voltatge

Tal i com s'ha comentat en l'apartat 3.1.53.1.3, la resposta de la pila de combustible es veu afectada per una sèrie de pèrdues, que es poden classificar en pèrdues d'activació, pèrdues òhmiques i pèrdues de transferència màssica. Els dos darrers tipus de pèrdues es tractaran en les seccions 3.4.4 i 3.4.5, respectivament. Les pèrdues d'activació estan relacionades amb el sobrepotencial de la pila, necessari per vèncer l'energia d'activació i iniciar així la reacció electroquímica. Aïllant el sobrepotencial de les equacions 3-32 i 3-33, es troben les expressions corresponents a les pèrdues per activació a l'ànode i al càtode, respectivament:

$$\Delta V_{act,a} = E_a - E_{r,a} = \frac{R \cdot T}{\alpha_a \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{i}{i_{0,a}} \right) \quad 3-35$$

$$\Delta V_{act,c} = E_c - E_{r,c} = \frac{R \cdot T}{\alpha_c \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{i}{i_{0,c}} \right) \quad 3-36$$

Tal i com es descriu en [18], la densitat de corrent d'intercanvi a l'ànode és diversos ordres de magnitud més gran que la del càtode ($10^5 A \cdot m^{-2}$ en el cas de l'ànode i $1 A \cdot m^{-2}$ en el cas



del càtode), de manera que el sobrepotencial en l'ànode és molt menor i, per tant, també ho són les pèrdues per activació. El fet que el sobrepotencial del càtode sigui elevat implica que la reacció de reducció de l'oxigen sigui molt més lenta que no pas la reacció d'oxidació de l'hidrogen. Finalment, les equacions 3-35 i 3-36 es poden simplificar més, prenent la forma de l'equació de Tafel [3], [4], [18]:

$$\Delta V_{act} = a + b \cdot \log(i) \quad 3-37$$

3.4.3.3. Pèrdues per corrents internes i corrents creuades

L'electròlit o membrana és un medi que no condueix electrons ni permet la difusió dels gasos reactius. Tot i així, la impermeabilitat no és perfecta i hi ha una petita part de l'hidrogen que difon directament cap al càtode. D'aquesta manera, els electrons troben una via de pas alternativa a la del circuit amb la càrrega, disminuint així el rendiment de la pila. Cal dir, però, que aquestes pèrdues són negligibles durant el funcionament de la pila, i que esdevenen importants només quan les densitats de corrents són realment reduïdes o quan la pila es troba en situació de circuit obert.

3.4.4. Equacions del transport de càrrega

3.4.4.1. Pèrdues de voltatge

Les pèrdues de voltatge degudes al transport de càrrega es manifesten en la resistència al pas d'ions per part de l'electròlit i a la resistència al pas dels electrons per part dels components conductors elèctrics de la pila. Les esmentades pèrdues es poden formular mitjançant la Llei d'Ohm:

$$\Delta V_{act} = i \cdot R_e \quad 3-38$$

On i és la densitat de corrent en $A \cdot m^{-2}$ i R_e és la resistència equivalent en $\Omega \cdot m^2$, que és la suma de la resistència elèctrica, la resistència iònica i la resistència de contacte. Comparada amb les altres dues, la resistència elèctrica es pot menysprear. Els valors típics de les resistències iònica i de contacte són de $0,15 \Omega \cdot m^2$ [18].

3.4.4.2. Transport iònic

Els ions es mouen a través de la membrana mitjançant dos mecanismes. D'una banda, es mouen a través de l'estructura química del Nafion (apartat 3.1.4.2), gràcies als grups d'àcid sulfònic que proporcionen un lloc pel transport dels protons. D'altra banda, els protons tenen



un mètode alternatiu per a moure's a través de la membrana: les molècules d'aigua. Ja sigui mitjançant la hidratació dels gasos reactius o aprofitant la mateixa aigua formada al càtode, els protons es poden enganxar a les molècules d'aigua per formar ions hidroni (H_3O^+), essent així transportats dins la fase aquosa. Per aquest motiu és tant important que la membrana estigui ben humidificada, ja que sinó la seva conductivitat es veu reduïda dràsticament. Ja que en el model de la pila es farà la simplificació de que el contingut d'aigua és constant, no s'entrarà en més detall en la formulació d'aquest apartat. Si es vol consultar més informació d'aquesta secció, consultar [4] capítol 7.

3.4.5. Equacions dels transport de massa

El transport màssic dels reactius és un aspecte essencial a l'hora de millorar la resposta d'una pila de combustible, ja que la concentració dels reactius a les capes del catalitzador (i, per tant, el rendiment de la pila) en depèn directament. El transport de massa es pot dividir en dos grups; d'una banda hi ha el transport en els canals de flux, per on circulen els gasos reactius per arribar fins a l'elèctrode. D'altra banda, hi ha el transport en els elèctrodes. Com que en el present projecte es pretén modelar una cel·la unitària, només s'explicarà el transport en els elèctrodes. Per a més informació sobre el transport dels gasos reactius en els canals de flux, consultar [4] capítol 8.

Tal i com s'ha vist en l'apartat 3.4.2, l'equació de Nernst mostra la influència de la pressió en el voltatge de la pila. En altres paraules, a mesura que es consumeixen els reactius disminueix la seva concentració, fet que implica una reducció en la seva pressió i, per tant, del voltatge. D'aquesta manera, si no s'alimenta adequadament la pila amb els reactius, el rendiment es veu greument afectat. Les pèrdues de voltatge per transport de massa segueixen, doncs, l'equació de Nernst:

$$\Delta V_m = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{C_0}{C_i} \right) \quad 3-39$$

On C_0 és la concentració del gas reactiu i C_i és la concentració del gas a la capa del catalitzador, ambdós variables en mol m^{-3} . Notis que en aquesta equació s'han escrit les concentracions enlloc de les pressions. Com que una de les hipòtesis dels gasos és que tenen comportament ideal, és equivalent escriure el quocient de concentracions que el de pressions. Pel que fa al transport dels gasos en els elèctrodes, es considera que es mouen per difusió segons la Llei de Fick [3], [4], [18]:

$$N = A \cdot D \cdot \frac{(C_0 - C_i)}{\delta} \quad 3-40$$



On N és el flux de gas reactiu en mol s^{-1} , A és l'àrea activa de l'elèctrode en m^2 , D és el coeficient de difusió en $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ i δ és el gruix de material que travessa el gas durant la difusió. Tornant a l'equació 3-20, en una pila en estat estacionari, el consum de reactius en la reacció electroquímica és proporcional al flux difusiu:

$$N = \frac{i \cdot A}{n \cdot F} \quad 3-41$$

Combinant les equacions 3-40 i 3-41 es troba la següent expressió que relaciona la densitat de corrent amb les concentracions dels gasos reactius:

$$i = n \cdot F \cdot D \cdot \frac{(C_0 - C_i)}{\delta} \quad 3-42$$

Com es pot veure, la densitat de corrent i la concentració a la superfície estan relacionades de forma que si una creix, l'altra disminueix. En el cas límit, la densitat de corrent no pot créixer més si C_i és nul·la, ja que no hi ha gas per poder dur a terme la reacció. Aquesta corrent es coneix com la corrent límit, i val:

$$i_L = \frac{n \cdot F \cdot D \cdot C_0}{\delta} \quad 3-43$$

Dividint les dues darreres equacions es troba que:

$$\frac{i}{i_L} = \frac{C_0 - C_i}{C_0} = 1 - \frac{C_i}{C_0} \quad 3-44$$

O, equivalentment:

$$\frac{C_0}{C_i} = \frac{i_L}{i_L - i} \quad 3-45$$

Substituint el quocient de concentracions en l'equació 3-39 es té:

$$\Delta V_m = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{i_L}{i_L - i} \right) \quad 3-46$$



Aquesta equació és l'expressió bàsica per les pèrdues de voltatge degut al transport màssic. Tal i com es pot veure, les pèrdues esdevenen importants a mesura que la densitat de corrent s'acosta al seu valor límit. De forma inversa, per valors petits de la densitat de corrent les pèrdues són pràcticament nul·les.

3.4.5.1. La corba de polarització

En els darrers apartats s'han explicat els diversos tipus de pèrdues de voltatge que es troben a les piles de combustible. Tal i com s'ha avançat a l'apartat 3.1.3, la corba de polarització és la forma gràfica de resumir les pèrdues en una pila de combustible. En la figura Fig. 15 es poden distingir clarament tres zones:

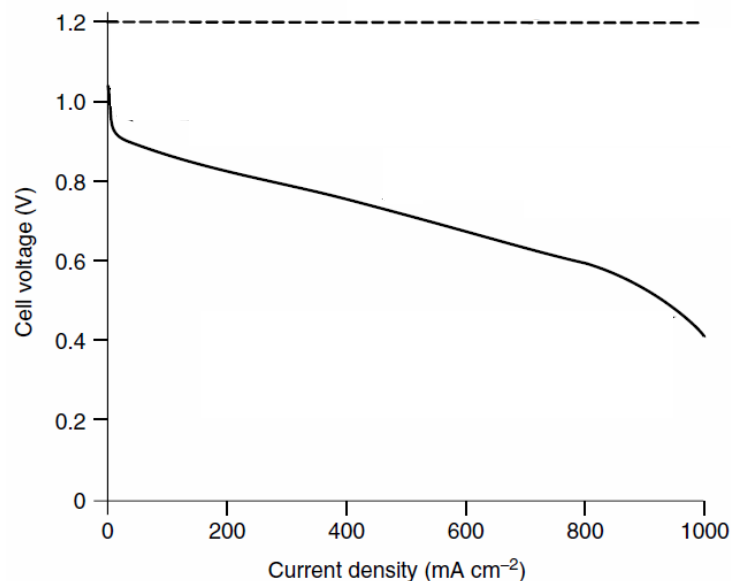


Fig. 15 – Corba de polarització. Font: [3]

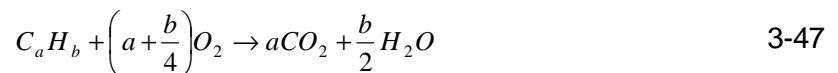
La primera zona està marcada per una forta reducció del potencial de la pila per a densitats de corrent pràcticament nul·les, i correspon a les pèrdues per activació. La segona zona, pràcticament lineal, correspon a les pèrdues òhmiques. Finalment, per a densitats de corrent elevades, hi ha una dràstica reducció del potencial, que correspon amb les pèrdues per transport màssic. La línia horitzontal discontinua representa el voltatge ideal de la pila. Observis que la corba de polarització comença per sota d'aquest valor, degut a les irreversibilitats inherents en la pila de combustible.



3.4.6. Equacions de transferència de calor

Una manera d'augmentar l'eficiència global d'una pila de combustible és aprofitant la calor generada en la reacció electroquímica per a cogeneració. Tot i així, cal que la pila treballi a altes temperatures (apartat 3.2) per a que es pugui generar una quantitat de calor suficient. En el cas de la pila PEM, ja s'ha vist que la seva temperatura de treball no supera els 100°C. Encara que en el present estudi es considera que la temperatura de la pila és constant i que, per tant, no hi ha transferència de calor en el seu interior, a continuació es mostren algunes nocions bàsiques del balanç energètic en una pila qualsevol.

Donada una pila qualsevol, el combustible i l'oxigen entren en unes certes condicions T i P. A més, l'oxigen té una certa fracció molar (x_{O_2}) i un flux màssic determinat. Un cop els gasos entren a la pila, reaccionen formant diòxid de carboni i vapor d'aigua. En el cas de les piles MCFC i SOFC, tal i com s'ha vist en la secció 3.2, sovint s'utilitzen hidrocarburs (tot que també admeten hidrogen pur) com a combustible. Aleshores, es pot escriure:



A continuació es pot veure un esquema general de la pila de combustible amb els fluxos de massa i energia:

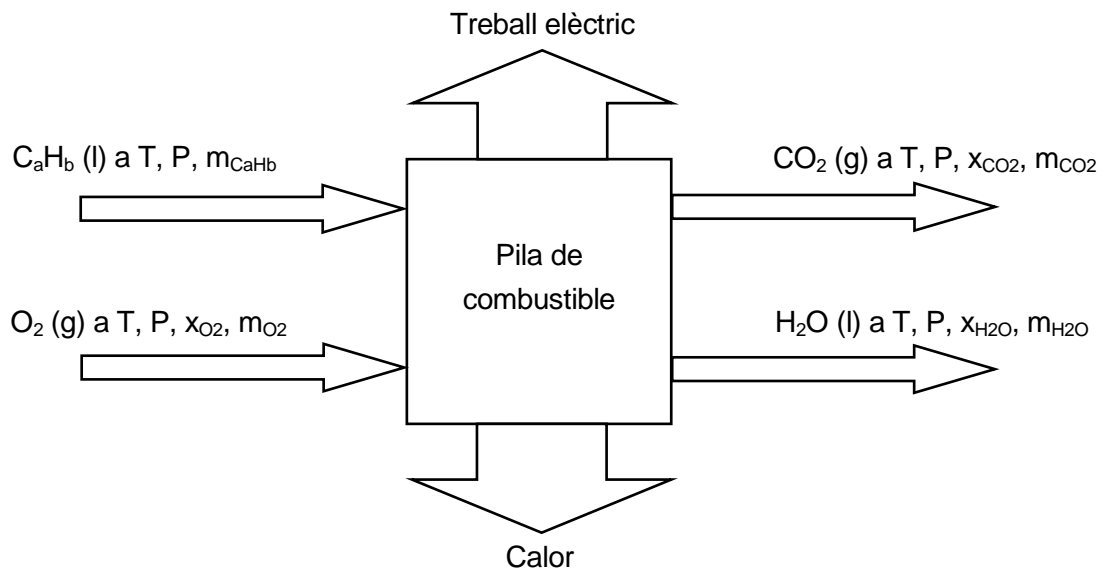


Fig. 16 – Diagrama dels fluxos energètic i màssic d'una pila de combustible



El balanç energètic de l'anterior diagrama és el següent:

$$\sum (h_i)_{ent} = \sum (h_i)_{sort} + W_{el} + Q \quad 3-48$$

Com a energia d'entrada al sistema es tenen les entalpies del combustible i l'oxigen. L'energia de sortida consta principalment de tres termes: les entalpies dels productes de la reacció (diòxid de carboni i aigua), el treball elèctric produït i la calor generada per la reacció. L'entalpia d'un gas es calcula mitjançant la següent fórmula:

$$h = \dot{m} \cdot c_p \cdot T \quad 3-49$$

On \dot{m} és el cabal màssic del gas en kg s^{-1} , c_p és el calor específic en $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ i T és la temperatura en K. Com que la pila de combustible és un sistema obert, és a dir, que la massa dels gasos no és constant sinó que tenen un cabal màssic constant, l'entalpia ve donada en watts (W). L'expressió 3-49 és vàlida pel combustible, per l'oxigen i pel diòxid de carboni. En el cas de l'aigua, l'expressió és equivalent, però si l'aigua es troba en estat vapor, aleshores cal afegir-hi la calor d'evaporació:

$$h = \dot{m}_{H_2O} \cdot c_{p,H_2O} \cdot T + \Delta h_{lg} \quad 3-50$$



4. Introducció al Mètode dels Elements Finitos

El Mètode dels Elements Finitos (MEF) és una eina matemàtica que permet analitzar una gran quantitat de problemes, des de l'anàlisi d'una biga simple fins a l'estudi aerodinàmic d'un avió. Clàssicament, el MEF era utilitzat en la resolució de problemes de caire estructural. Avui en dia, gràcies a la millora de les eines informàtiques, el MEF està esdevenint un mitjà de resolució molt potent de problemes de diverses disciplines, com poden ser l'estudi de fluids, problemes de transferència de calor, de camp magnètic, etc. El present capítol pretén resumir a grans trets el MEF, destacant-ne aquells aspectes més rellevants de cara a l'estudi d'una pila de combustible.

4.1. Nodes i Elements. Discretització de sistemes continus

En la resolució del comportament d'un sistema determinat, es pot dividir el sistema en diverses parts per a simplificar la seva modelització. Cadascuna d'aquestes parts s'anomena element i és la unitat bàsica que forma el sistema. Un element pot ser uni, bi o tridimensional. El cas més senzill és l'element unidimensional, representat per un sol segment [19]:



Fig. 17 – Element unidimensional

En l'anterior figura es poden veure dos punts que delimiten l'element. Aquests punts s'anomenen nodes i representen els punts d'estudi del sistema. Depenent de la tipologia del problema, se'ls hi poden assignar certes variables com per exemple el desplaçament, la temperatura, la velocitat, el potencial, etc. Un node pertany, com a mínim, a un element i sovint en pertany a diversos, ja que representa un punt d'unió entre ells.

Un sistema on les diverses parts o elements es troben clarament diferenciats s'anomena sistema discret, i la seva resolució es limita a un sistema d'equacions lineals la solució del qual són, com ja s'ha dit, variables relacionades amb cada node. Cadascuna d'aquestes variables s'anomena, també, grau de llibertat.

D'altra banda, un sistema on no es poden diferenciar de forma clara els diversos elements s'anomena sistema continu. La seva resolució es basa en un sistema d'equacions diferencials en derivades parcials i és força més complex que no pas el cas discret. Si es busca una solució exacta d'aquest sistema, pot ser que sigui un procés massa laboriós o que,



fins i tot, ni tan sols tingui solució. Una manera de pal·liar aquest problema és aproximar el sistema d'estudi, de manera que enlloc de molts o infinits graus de llibertat, se'n tinguin un nombre reduït. Evidentment, la solució no serà exacta, però serà suficientment aproximada per entendre la resposta del sistema. El procés que es basa en aproximar un sistema continu per un de discret s'anomena discretització [19]. Un exemple de sistema continu és un vehicle desplaçant-se a velocitat constant, i del que se'n vol obtenir el perfil de velocitats de l'aire que l'envolta.

4.2. Passos del MEF

Independentment de la naturalesa del problema, el Mètode dels Elements Finites té una sèrie d'etapes o passos que són invariants. En línies generals, es pot resumir el MEF en tres passos: el preprocés, la solució i el postprocés. A continuació es descriu cadascun d'aquests passos de forma general. Per tal de fer aquest apartat el més visual possible, es seguirà un procés de modelització del flux d'aire que circula al voltant d'un cilindre que es mou a velocitat constant.

Abans de procedir amb la descripció, però, cal tenir present que encara que la majoria de problemes existents són en tres dimensions, molts d'ells es poden simplificar en problemes en dues dimensions i fins i tot en una. Simplificar el problema és un pas previ al MEF i, tot i que no és sempre necessari, sovint és recomanable ja que aporta una solució prou bona i estalvia temps d'estalvi i esforços innecessaris. Malgrat tot, el MEF és un mètode de càlcul utilitzat en diversos programaris, com poden ser Ansys, Nastran o GiD.

4.2.1. Preprocés

El preprocés és l'etapa inicial del MEF i es divideix en diversos passos:

- Cal tenir un model matemàtic que descriu el comportament del sistema que es vol analitzar. A més, s'han de tenir clares les diverses variables que intervenen en el problema i totes les propietats dels materials necessàries per a la resolució del sistema.
- Un cop es disposa del model matemàtic, es defineix la geometria del problema. En casos de geometria molt complexa, com és el cas vehicles, es pot fer un disseny assistit mitjançant programari CAD o similar. La figura següent mostra la geometria definida pel cas concret del flux envoltant un cilindre.



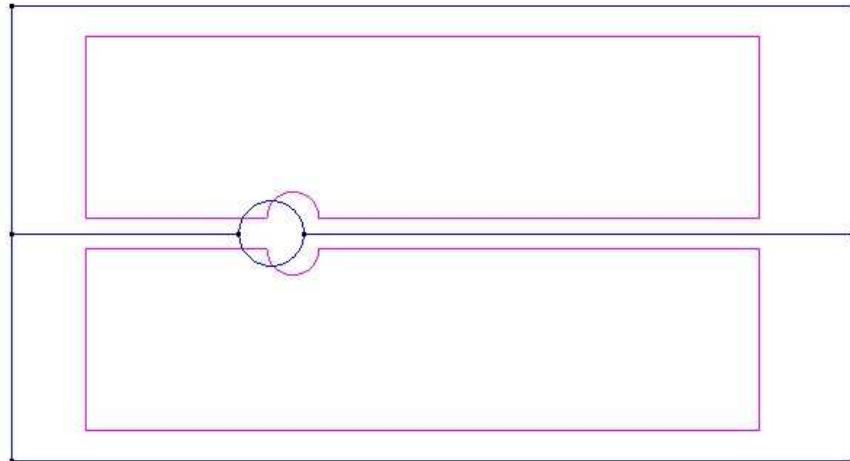


Fig. 18 – Geometria definida

- Definida ja la geometria, es procedeix a la discretització de la mateixa. Com ja s'ha explicat anteriorment, discretitzar vol dir dividir el domini del sistema en un cert nombre d'elements finits. El resultat és un conjunt anomenat malla d'elements finits. Per aquest motiu, aquest pas normalment s'anomena mallat. La figura següent mostra la geometria anterior mallada.

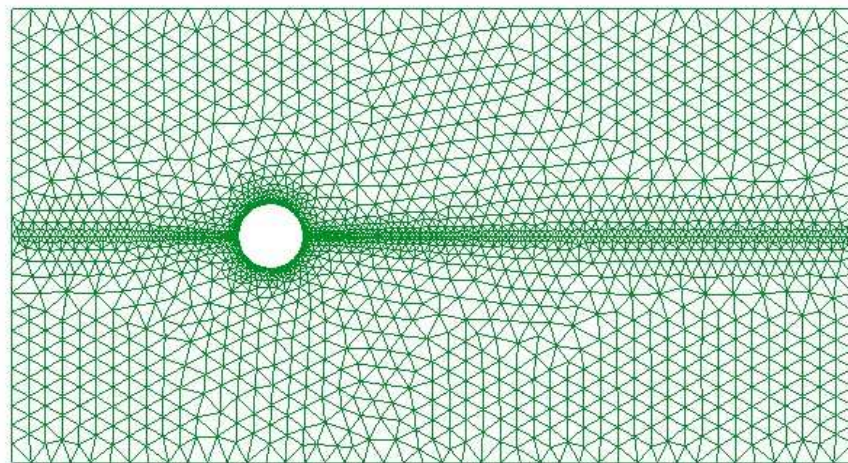


Fig. 19 – Geometria mallada

Gràcies al programari existent d'Elements Finitos, el mallat sol ser un procés senzill, fins i tot automàtic. A la figura anterior es poden distingir els diversos elements, on n'hi ha de diferent mida. Depenent del tipus de problema, pot ser necessari fer un mallat més fi (elements de



mida més petita) en zones on interessa tenir resultats més exactes. Resulta intuïtiu, doncs, que una mida més petita d'element dona resultats més exactes, però fa créixer el temps de càlcul. Amb la geometria mallada es pot passar, aleshores, a la resolució del problema.

4.2.2. Solució

Tal i com s'ha explicat anteriorment, la resolució del problema concret consisteix en resoldre un sistema d'equacions en derivades parcials on es tenen tantes incògnites com nombre de nodes hi hagin. És clar que aquest càlcul es realitza mitjançant programari d'Elements Finitos. Quan ja es disposa de la solució, es procedeix amb el postprocés.

4.2.3. Postprocés

En aquesta etapa els resultats obtinguts són exposats de forma gràfica, ja que resulten més fàcils d'interpretar. Els mateixos programaris d'Elements Finitos ja disposen d'eines del tractament de la solució i el seu postprocés. En l'exemple que s'ha estat seguint, es volia conèixer la pressió i la velocitat de l'aire quan passen al voltant del cilindre. Les següents figures mostren els resultats esmentats:

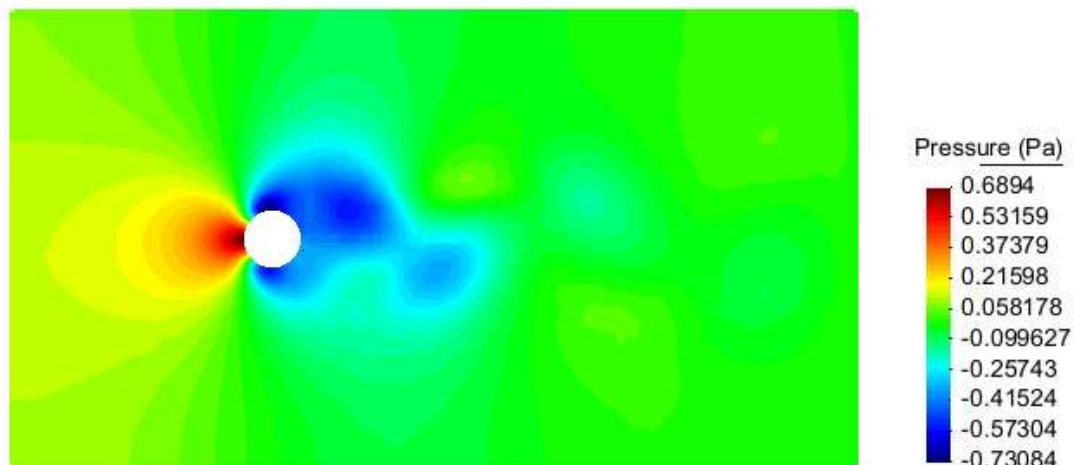


Fig. 20 – Pressió de l'aire al voltant del cilindre en Pa

El codi de colors ajuda a veure les zones on la pressió és baixa (amb tonalitats blavoses) i les zones corresponents a altes pressions (marcades amb colors vermellorsos). Equivalentment es pot veure amb la velocitat, com és el cas de la figura següent:



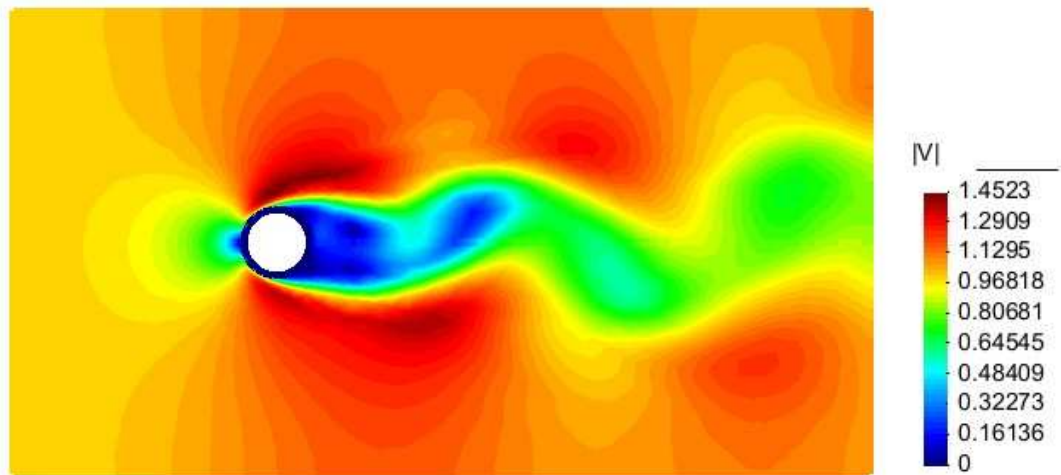


Fig. 21 – Mòdul de la velocitat de l'aire al voltant del cilindre en m s^{-1}

Una alternativa pot ser veure la velocitat com a vector, i així poder veure la seva direcció i sentit:

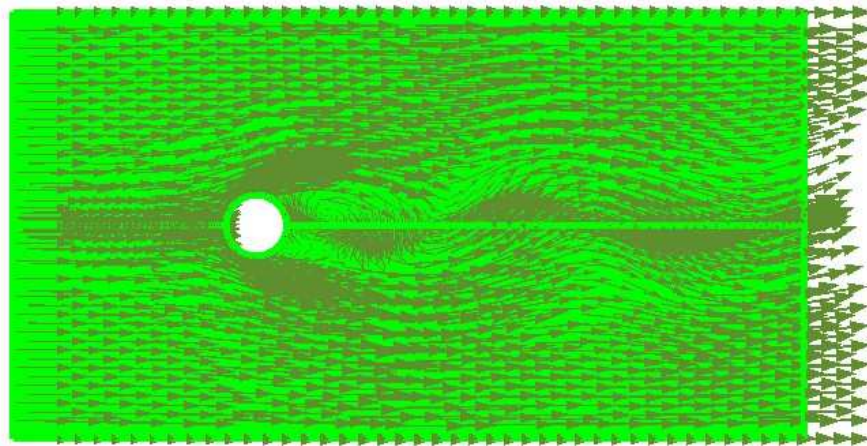


Fig. 22 – Vectors de la velocitat de l'aire al voltant del cilindre

4.2.4. Interpretació i anàlisi

El Mètode dels Elements Finitos acaba amb la interpretació i l'anàlisi dels resultats obtinguts en el postprocés. En els casos de disseny d'estructures, el MEF ajuda a veure quines són aquelles seccions que pateixen més esforç i aquelles que pràcticament no en reben. La correcta interpretació dels resultats pot portar a millorar l'estructura en aquells punts crítics i



estalviar material en aquelles zones on no n'és tan necessari. Per tant, els Elements Finites no només són una eina d'anàlisi i de simulació, sinó que poden donar peu a la optimització de materials i, conseqüentment, una reducció en el cost de l'objecte d'estudi.

4.3. L'Equació de Poisson

L'equació de Poisson representa matemàticament el comportament de molts problemes físics [19]. A continuació es presenta l'equació en els casos d'una, dues i tres dimensions:

$$k \cdot \frac{d^2 \phi}{dx^2} + Q = 0 \quad 4-1$$

$$k \cdot \frac{d^2 \phi}{dx^2} + k \cdot \frac{d^2 \phi}{dy^2} + Q = 0 \quad 4-2$$

$$k \cdot \frac{d^2 \phi}{dx^2} + k \cdot \frac{d^2 \phi}{dy^2} + k \cdot \frac{d^2 \phi}{dz^2} + Q = 0 \quad 4-3$$

Alternativament, però, es pot escriure l'equació de Poisson en la seva forma generalitzada:

$$k \cdot \nabla^2 \phi + Q = 0 \quad 4-4$$

El terme ϕ correspon a la variable incògnita del problema. El paràmetre k és un coeficient relacionat amb una propietat del sistema (en el cas de la pila de combustible, per exemple, és la conductivitat elèctrica). El terme Q s'anomena terme de font i ∇^2 és l'operador laplacià. És important remarcar que, tot i que ho sembla, els termes k i Q no són constants: poden dependre de la posició, de la variable incògnita i fins i tot de les seves derivades. En els darrers dos casos el problema deixa de ser lineal.

4.4. Condicions de Contorn

Per tal que un problema quedi ben definit, les equacions matemàtiques que governen el sistema no són suficients. Cal definir el que s'anomenen condicions de contorn. Les condicions de contorn són restriccions de les variables incògnita en el contorn del domini definit en el preprocés. A continuació es presenten els diversos tipus de condicions de contorn.



4.4.1. Condicions de Dirichlet

Les condicions de Dirichlet representen una restricció de la variable incògnita degut a que té un valor fix en una part del domini. En general són de la forma:

$$\phi = \bar{\phi} \Big|_{(x,y,z)} \quad 4-5$$

Un exemple clar és, en un problema de transferència de calor, si es coneix la temperatura en un punt concret o, senzillament, si hi ha una zona del domini on la temperatura és constant. El terme $\bar{\phi}$ representa el valor concret de la incògnita ϕ en el punt (x,y,z) i pot ser una constant o una funció de la posició. Les condicions de Dirichlet, així com la resta de condicions que s'explicaran, es poden aplicar tant en punts, com en línies, superfícies i volums.

4.4.2. Condicions de Neumann

Les condicions de Neumann estan relacionades amb la variació d'una variable en una certa zona del domini. Normalment es troben en la forma següent:

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = \bar{q} \Big|_{(x,y,z)} \quad 4-6$$

En aquest cas el flux de la variable ϕ es condiciona en la direcció x . Malgrat tot, es pot imposar una condició semblant en la direcció y o en la direcció z . El terme \bar{q} representa el valor del flux en la direcció especificada, i pot ser una constant o una funció de la posició.

4.4.3. Condicions de Robin

Les condicions de Robin o condicions mixtes es poden resumir com una combinació de les dues darreres condicions, ja que relacionen el valor de la variable i el seu flux. Normalment, aquest tipus de condicions es troben en problemes de difusió, on la variable incògnita és la concentració d'una determinada substància. La seva forma general és la següent:

$$\frac{\partial \phi}{\partial n} = \alpha \cdot \phi \quad 4-7$$

El terme α pot ser tant una constant com una funció de la posició, i n és el vector normal associat a la frontera del domini. La derivada parcial de la variable respecte aquest vector no representa res més que la component normal del vector gradient de la variable.



5. El programari GiD i el mòdul Tdyn

5.1. GiD

GiD és un programari comercial dedicat a la definició, preparació i visualització de les dades relacionades amb la simulació numèrica. Les dades inclouen la definició de la geometria, els materials, les condicions, la informació de la solució i altres paràmetres. El programari pot generar una malla per elements finits a partir d'una geometria definida (preprocés), pot realitzar la simulació numèrica (càlcul) i aleshores visualitzar els resultats de l'anàlisi (postprocés).

A l'hora de definir la geometria, el programa treballa d'una manera semblant a un programari CAD (Disseny Assistit per Ordinador, o *Computer Aided Design* en anglès). Els materials, les condicions i els paràmetres de la solució es defineixen amb la geometria en sí, i el mallat es fa només quan el problema s'ha definit per complet.

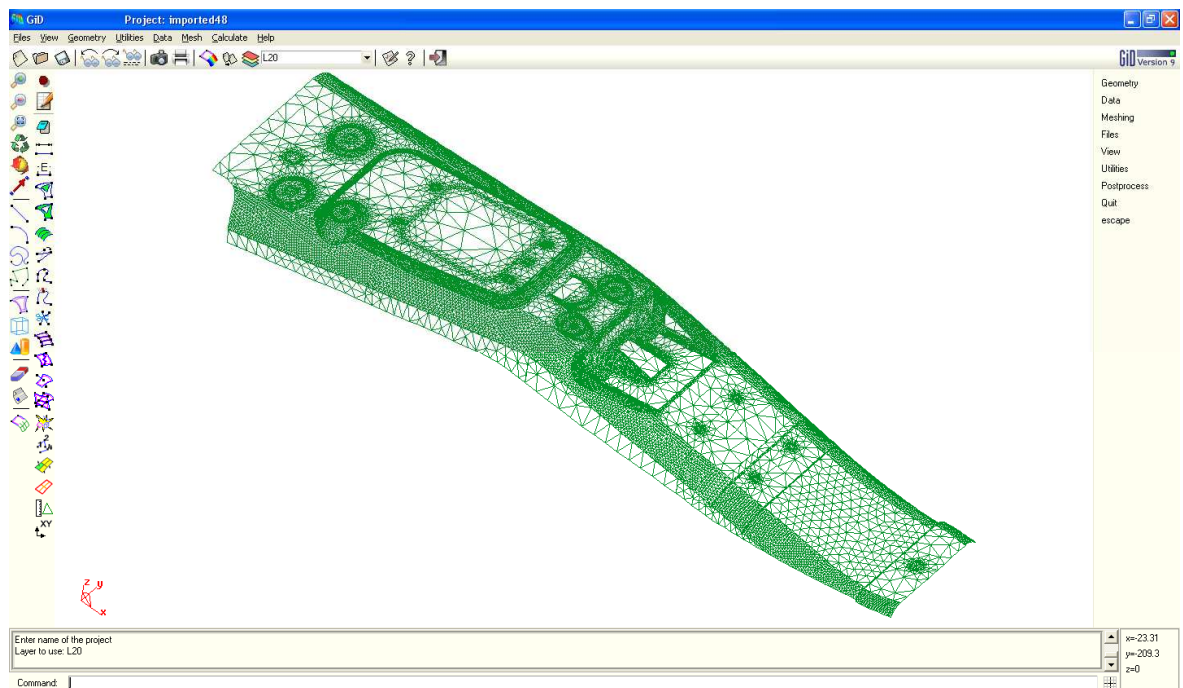


Fig. 23 – Aparència de GiD. Peça fabricada per estampat, un cop mallada



GiD és un programari que pot ésser personalitzat i configurat pels usuaris de manera que es poden generar les dades pels propis mòduls de resolució. Aquests mòduls s'han d'incloure amb el programari GiD. Alguns d'aquests mòduls que es troben disponibles són:

- Ram Series: entorn d'anàlisi estructural tridimensional per al càlcul de sòlids i bigues utilitzant el Mètode dels Elements Finites
- Tdyn: entorn per l'anàlisi computacional fluido-dinàmic (*Computational Fluid-Dynamics*, CFD), simulació multi-física i càlculs de la interacció fluid-estructura, basat en el Mètode d'Elements Finites estabilitzat (FIC-FEM).
- Vulcan: és un programari d'elements finits dissenyat com a eina de predicció de defectes en la fosa per l'enginyeria, per tal de corregir i/o millorar el procés de fosa, fins i tot abans de la producció dels prototips d'assaig.
- Stampack: programari de simulació del conformat de metalls per a diverses aplicacions industrials.
- ATILA: és un programari d'elements finits per l'anàlisi d'estructures bi i tridimensionals basades en materials intel·ligents. Les llibreries inclouen formulacions per als següents materials: elàstic, compost, piezoelèctric, aliatges amb memòria de deformació i líquids. Les aplicacions d'ATILA són: sonars, actuadors piezoelèctrics, dispositius ultrasònics, motors piezoelèctrics, transformadors piezoelèctrics, sensors i molt més.
- SciFEA: super-operador del sistema d'anàlisi d'elements finits per l'elasticitat, mecànica viscolèstica, mecànica estructural, transferència de calor, electromagnetisme, acoblament fluid-sòlid i mecànica de sòlids no lineals.
- ATENA: programari per l'anàlisi d'estructures de formigó i formigó armat. ATENA simula el comportament real de les estructures de formigó i formigó armat incloent la fissura del formigó, el trencament i el rendiment del reforç. Proporciona als enginyers i enginyeres la capacitat de controlar i verificar les seves estructures de formigó en un entorn gràfic fàcil d'utilitzar.
- GiD-CeM: és una eina potent i de fàcil ús pel modelat i simulació de problemes electromagnètics.

De l'extensa varietat de mòduls que presenta GiD, el més adient per la modelització de les piles de combustible és Tdyn.



5.2. Tdyn

Tal i com s'ha introduït en la secció anterior, Tdyn és un entorn per a la simulació multifísica, utilitzant un Mètode dels Elements Finites estabilitzat. Inclou diversos mòduls que permeten resoldre problemes de transferència de calor tant en sòlids com en fluids, turbulències, advecció d'espècies en sòlids i fluids i problemes de superfície lliure. A més, Tdyn inclou un entorn complet per a la definició de les dades i de la geometria, i del postprocés de l'anàlisi de resultats, basat en el sistema personalitzat de GiD.

Utilitzant Tdyn també és possible configurar equacions en derivades parcials (EDP) addicionals definides per l'usuari, resolent-les tan en materials sòlids com fluids i acoblant-los amb qualsevol dels altres problemes. Tdyn també es pot utilitzar per simular problemes on hi ha deformació de la malla, com pot ser el moviment d'un cos. A continuació es detallen les capacitats de cada mòdul de Tdyn:

- Mòdul *Fluid Flow*: s'utilitza per a la resolució de problemes de flux de fluids incompressibles o lleugerament compressibles, tenint en compte efectes turbulents. També s'utilitza per a la resolució de problemes de fluxos en medis porosos (Stokes) sòlids. Les propietats físiques utilitzades en aquest mòdul es poden definir en termes d'una altra variable del problema.
- Mòdul *Heat Transfer*: s'utilitza per problemes de transferència de calor en fluids i sòlids. Les propietats físiques utilitzades es poden definir en funció d'una altra variable del problema.
- Mòdul *Species Advection*: aquest mòdul pot resoldre problemes d'advecció d'espècies en fluids i de problemes de difusió en el cas de sòlids. Es poden definir noves espècies el comportament de les quals es pot acoblar entre elles o amb qualsevol altra variable (velocitat, pressió, temperatura...) utilitzada en Tdyn. Les propietats físiques emprades es poden definir en termes de qualsevol altra variable del problema.
- Mòdul *PDE's Solver*: és el mòdul utilitzat per a la resolució de problemes amb EDP's definides per l'usuari, tant en fluids com en sòlids. Es poden definir tantes variables com siguin necessàries i especificar i resoldre l'equació diferencial que les governa.
- Mòdul *Mesh Deformation*: inclou totes les eines necessàries per a resoldre problemes amb tècniques d'actualització de la malla. El mòdul compta amb moltes d'aquestes tècniques i amb algorismes arbitraris lagrangians eulerians (ALE) per a la resolució de sistemes d'equacions. En aquest cas, els problemes es limiten als fluids.



- Mòdul *Free Surface-Transpiration*: mòdul amb la capacitat de resolució d'equacions de superfície lliure, basades en la tècnica de transpiració. Aquest mòdul és especialment adient per resoldre problemes d'hidrodinàmica naval.
- Mòdul *Free Surface-Odd Level Set*: mòdul dissenyat específicament per a resoldre moviments grans o violents de superfícies lliures.

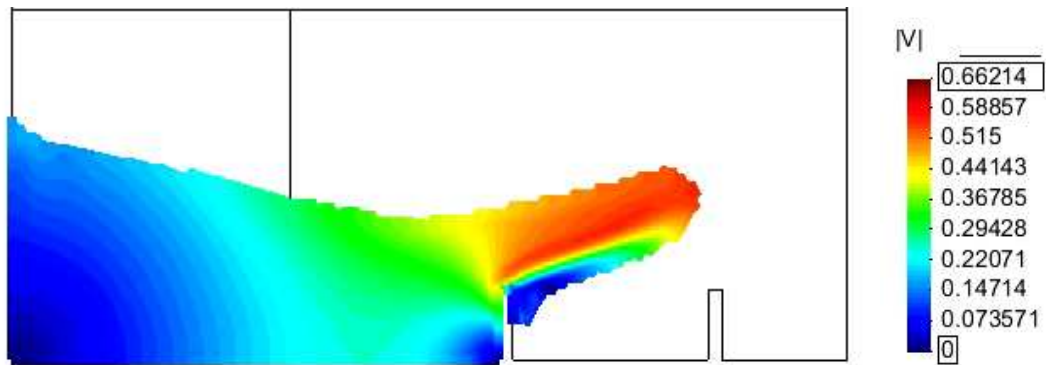


Fig. 24 – Simulació del trencament d'un dipòsit

La Fig. 24 representa la simulació del trencament d'un dipòsit. El requadre de l'esquerra representa el dipòsit ple d'aigua, i el requadre esquerre és aire, amb dos obstacles al nivell inferior per fer més evident el moviment del líquid. La captura de pantalla està feta pocs instants després del trencament del dipòsit.

- Mòdul *Ramseries*: presenta un entorn avançat per l'anàlisi d'estructures basat en el Mètode dels Elements Finitos.

Si es desitja una informació més detallada tant de GiD com de Tdyn, consultar l'Annex A.



6. Descripció del model

Per a la modelització de la pila de combustible s'utilitzaran tots els conceptes que s'han introduït en els capítols anteriors. Com ja s'ha pogut comprovar, l'estudi de les piles de combustible comporta un cert coneixement de nombroses àrees de l'enginyeria. Per tant, el model que es presenta a continuació s'exposa de la manera més estructurada possible per facilitar-ne la comprensió.

Dels diversos tipus de models que es poden seguir [21], s'ha escollit un model monofàsic bidimensional en estat estacionari. Un model monofàsic no considera el contingut d'aigua de la membrana com una variable, sinó que se suposa constant, tal i com s'ha explicat en l'apartat 3.4.1.7.

6.1. Simplificacions

Per tal de fer més fàcil la tasca de modelitzar la pila de combustible s'han fet algunes simplificacions. Tot i que les simplificacions impliquen certa inexactitud en els resultats, redueixen força les tasques de modelització i càlcul i el resultat final no es diferencia excessivament dels resultats d'estudis anteriors, com es podrà veure en el capítol 7. En el present model s'ha suposat que:

- Les capes del catalitzador que es troben entre l'ànode i la membrana i entre la membrana i el càtode tenen un gruix nul (tal i com s'ha vist en l'apartat 3.1.4.1, les capes del catalitzador són dos ordres de magnitud més petites que les capes de difusió gasosa).
- Els elèctrodes són un medi homogeni. És a dir, les propietats com per exemple porositat o permeabilitat són constants en qualsevol punt del material.
- El gas d'entrada a l'ànode és una mescla gasosa d'hidrogen humidificat (H_2+H_2O (g)) amb una concentració constant i una pressió constants. De la mateixa manera passa al càtode, on el gas d'entrada és aire sec i es considera una mescla gasosa d'oxigen i nitrogen (O_2+N_2 (g)).
- Ambdues mescles gasoses es consideren gasos ideals i són governats per les lleis corresponents.
- Les fases gasoses que es desplacen per l'interior dels porus es consideren fases contínues, i la seva velocitat es modela segons la Llei de Darcy (flux d'un fluid a través d'un medi porós) [17], [18], [22], [23], [24].



- Les gotes d'aigua generades a la capa activa i transportades a través del càtode tenen un volum nul (és a dir, es considera transport monofàsic de matèria).

6.2. Domini

Un cop s'han especificat les diverses simplificacions que es tindran en compte cal definir la geometria que representa la pila de combustible. La forma del domini serà molt semblant al perfil que es pot veure en la Fig. 3, amb l'ànode a l'esquerra, la membrana al centre i el càtode a la dreta. Tot i així, tant l'ànode com el càtode es poden representar de formes diferents. Segons es pot veure en [26] i [27], una de les formes possibles és representar-los senzillament com dos rectangles. D'altra banda, a [22] i [23] queda palès que una altra opció és fer una diferenciació clara entre les entrades i sortides de flux i el col·lector de corrent:

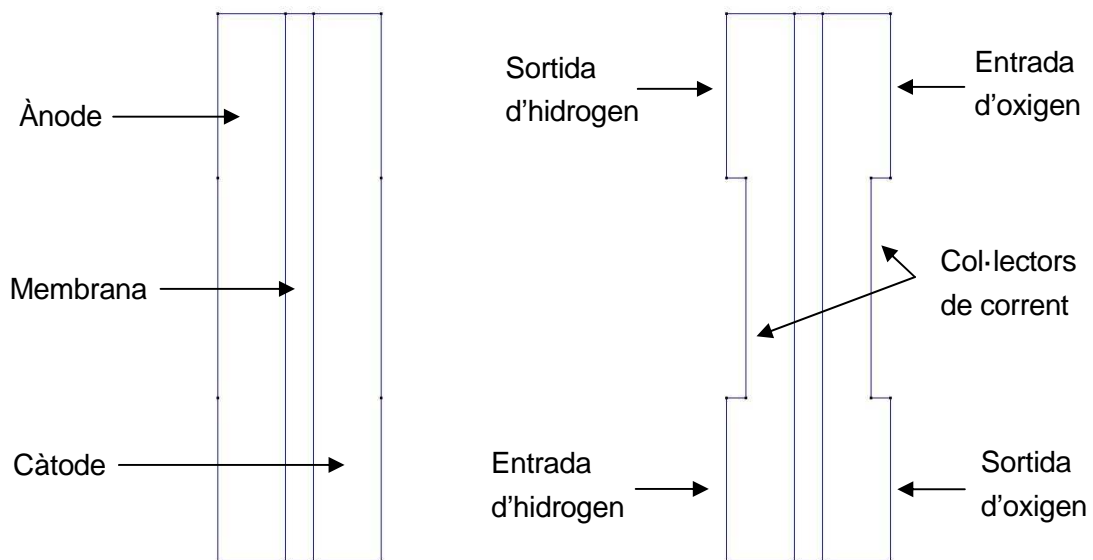


Fig. 25 – Possibles formes de la geometria de la pila

Com a geometria escollida per a la modelització, finalment es pren la segona opció, perquè és la que permet diferenciar millor entre les diverses parts. A més, la geometria presentada és més fidel a la realitat tal i com es pot veure en la figura següent, on es mostra un esquema general d'una pila de combustible i la part escollida com a domini [25]:



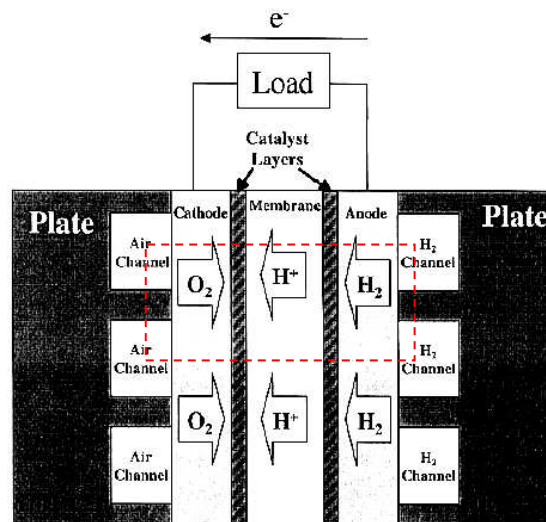


Fig. 26 – Part de la pila de combustible escollida per a la geometria del model. Font: [25]

Observis que es modela només una part de la pila de combustible, ja que es tracta d'un dispositiu amb nombroses simetries i per tant no és necessari fer un modelat global. Dels diversos estudis que s'han realitzat [22], [23], [26], [27], es prenen com a mides les següents:

- Alçada de la cel·la: 2×10^{-3} m
- Amplada dels elèctrodes: $2,5 \times 10^{-4}$ m
- Amplada de la membrana: 1×10^{-4} m
- Alçada dels col·lectors de corrent: 8×10^{-4} m

6.3. Variables

En total es prendran cinc paràmetres com a variables, que són els següents:

- Pressió, P (Pa)
- Potencial elèctric o de la fase sòlida, ϕ_s (V)
- Fracció molar de l'hidrogen, x_{H_2} (-)
- Potencial iònic o de la membrana, ϕ_m (V)



- Fracció molar de l'oxigen, x_{O_2} (-)

Cadascuna d'aquestes variables té el seu domini d'aplicació, ja que són variables relacionades amb les espècies químiques i , per tant, la seva existència està condicionada per la seva presència. La següent taula mostra la validesa de cada variable en funció de les tres zones marcades del domini:

Variable	Ànode	Membrana	Càtode
Pressió (P)	X		X
Potencial elèctric (ϕ_s)	X		X
Fracció molar hidrogen (x_{H_2})	X		
Potencial iònic (ϕ_m)		X	
Fracció molar oxigen (x_{O_2})			X

Taula 2 – Variables del model i domini d'aplicació

La pressió és una variable relacionada amb els gasos. Per tant, on no hi ha gasos (és a dir, a la membrana) la pressió deixa de ser-hi present. El mateix passa amb la fracció molar: en el cas de l'hidrogen, només es troba a l'ànode i en el cas de l'oxigen, al càtode. El potencial elèctric també coincideix amb la presència dels gasos, així que només es troba a l'ànode i al càtode. Finalment, el potencial iònic és complementari a l'elèctric: en la única zona on no hi ha electrons (és a dir, la membrana) és on es troba definida aquesta variable, relacionada directament amb la presència dels protons o ions hidrogen.

6.4. Equacions

En aquest apartat s'exposen les diverses equacions que governen el comportament de la pila de combustible. La majoria de les equacions ja han estat presentades en l'apartat 3.4, de manera que no es farà una explicació tan detallada. De la mateixa manera que en el cas de les variables, les equacions valen només en determinades zones del domini. Per a aquest motiu, es presentaran les equacions dins de cada divisió del domini en concret.



6.4.1. Ànode

En aquesta regió hi ha tres variables que són P , ϕ_s i x_{H_2} . Per tant, es necessiten tres equacions per a definir correctament el problema. La primera equació és la 3-6 de l'apartat 3.4.1.1., que té la forma:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho v) = S_m \quad 6-1$$

Al tractar-se d'un problema en estat estacionari i amb gasos ideals, la densitat no varia, així que la derivada temporal és nul·la. A més, no hi ha cap font de massa, així que el terme S_m també és nul. Per tant, l'equació 6-1 pren la forma següent, que és l'equació de continuïtat de la massa:

$$\nabla \cdot (c \cdot v) = 0 \quad 6-2$$

Notis el canvi del paràmetre densitat (ρ) per la variable concentració (c). Tot i que són conceptes equivalents, sovint es treballa amb la concentració i no amb la densitat dels gasos [26], [22], [23], [30]. La segona equació és l'equació 3-9, la de la conservació de les espècies, presentada a l'apartat 3.4.1.4:

$$\frac{\partial (\varepsilon \rho x_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (v \varepsilon \rho x_i) = (\nabla \cdot \rho D_i^{eff} \nabla x_i) + S_{s,i} \quad 6-3$$

Seguint les mateixes hipòtesis que en l'equació 6-1, aquesta equació es pot expressar d'una forma més senzilla:

$$\nabla \cdot (v \cdot \varepsilon \cdot c \cdot x_{H_2} - c \cdot D_{H_2}^{eff} \cdot \nabla x_{H_2}) = 0 \quad 6-4$$

Aquesta equació no és més que un balanç de massa de l'hidrogen. Per últim, l'equació 3-12 és la que expressa la conservació de la càrrega, tal i com s'ha vist en l'apartat 3.4.1.5:

$$\nabla \cdot (\sigma_s^{eff} \cdot \nabla \phi_s) = S_{\phi_s} \quad 6-5$$

Com que no hi ha cap font de càrrega, 6-5 aquest terme s'anul·la i l'equació queda en la forma següent:

$$\nabla \cdot (\sigma_s^{eff} \cdot \nabla \phi_s) = 0 \quad 6-6$$



Queda, doncs, definit el problema a l'ànode amb les equacions 6-2, 6-4 i 6-6, a falta de definir les condicions de contorn, que es veuran més endavant.

6.4.2. Membrana

El cas de la membrana és el més senzill ja que, al tenir només una variable definida en el seu domini, ϕ_m , només cal especificar-hi una equació. De forma anàloga al cas de l'ànode, es pot trobar l'equació 3-13 a l'apartat 3.4.1.5. Com que tampoc hi ha cap font de càrrega, l'equació queda simplificada de la següent manera:

$$\nabla \cdot (\sigma_m^{eff} \cdot \nabla \phi_m) = 0 \quad 6-7$$

Aquesta equació modela el problema a la membrana de la pila de combustible.

6.4.3. Càtode

En el cas del càtode es procedeix exactament de la mateixa manera que en el cas de l'ànode. La única diferència és que de les tres variables, es canvia la fracció molar de l'hidrogen (x_{H_2}) per la de l'oxigen (x_{O_2}). Així doncs, les tres variables presents en el càtode són P , ϕ_s i x_{O_2} , i les equacions que governen aquesta regió són:

$$\nabla \cdot (c \cdot v) = 0 \quad 6-8$$

$$\nabla \cdot (v \cdot \varepsilon \cdot c \cdot x_{O_2} - c \cdot D_{O_2}^{eff} \cdot \nabla x_{O_2}) = 0 \quad 6-9$$

$$\nabla \cdot (\sigma_s^{eff} \cdot \nabla \phi_s) = 0 \quad 6-10$$

6.4.4. Equacions Auxiliars

Tot seguit es presenten dues equacions per definir dos paràmetres que depenen directament de la pressió, que són la concentració i la velocitat dels gasos. La concentració, en mol m^{-3} , es defineix com:

$$c = \frac{P}{R \cdot T} \quad 6-11$$



D'altra banda, la velocitat (en m s^{-1}) ve definida segons la Llei de Darcy, tal i com s'ha explicat a l'apartat 6.1, i s'expressa com:

$$v = -\frac{k_p}{\mu} \cdot \nabla P \tag{6-12}$$

On k_p és la permeabilitat del medi difusiu, en m^2 , i μ és la viscositat dinàmica en $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$. Un cop definides totes les equacions necessàries, es defineixen les condicions de contorn.

6.5. Condicions de Contorn

L'explicació de les condicions de contorn s'ha estructurat en cadascuna de les parts principals de la pila de combustible, que són l'ànode, la membrana i el càtode. Tot i així, no cal oblidar que en la simulació amb Tdyn aquestes tres parts formen un sol domini.

6.5.1. Ànode

En el domini de l'ànode s'apliquen diverses condicions de contorn dels tipus que s'han presentat en la secció 4.4. A continuació es mostra amb detall l'ànode i les seves respectives equacions de contorn:

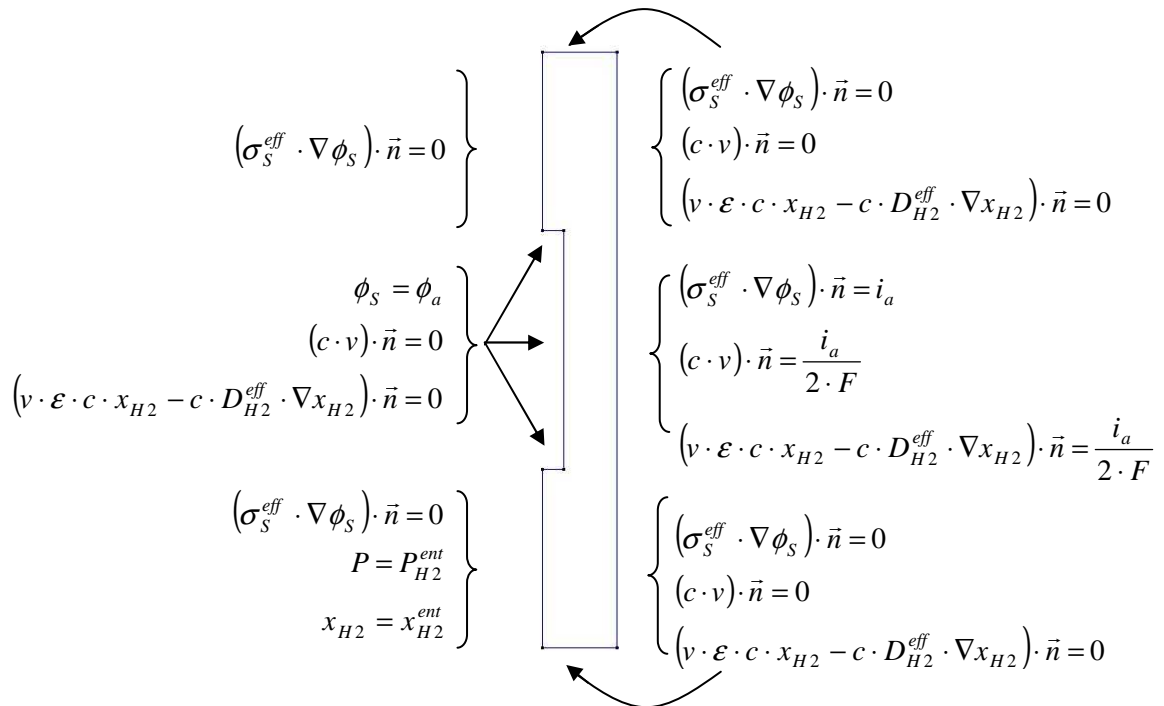


Fig. 27 – Condicions de contorn de l'ànode



En la Fig. 27 es pot veure que es parteix d'uns valors coneguts de la pressió, la fracció molar d'hidrogen i del potencial elèctric. En efecte, la pressió i la fracció molar són variables conegudes a l'entrada, i es busca conèixer la seva distribució a l'interior de l'ànode de la pila. Finalment, el potencial elèctric es referència al col·lector de corrent, de manera que només caldrà imposar un valor del potencial al col·lector del càtode. Cal tenir present que el potencial elèctric generat a la capa activa de l'ànode és equivalent al potencial iònic, ja que per cada ió hidrogen que reacciona s'obtenen dos protons i dos electrons.

6.5.2. Membrana

Com que a la membrana no hi ha espècies gasoses, les condicions de contorn molt més senzilles que no pas les de l'ànode. Les condicions imposades fan referència al flux de protons, de manera que són condicions de Neumann. El flux de protons és nul als extrems superior i inferior de la pila, i el flux generat al lateral esquerra és igual flux consumit a la dreta:

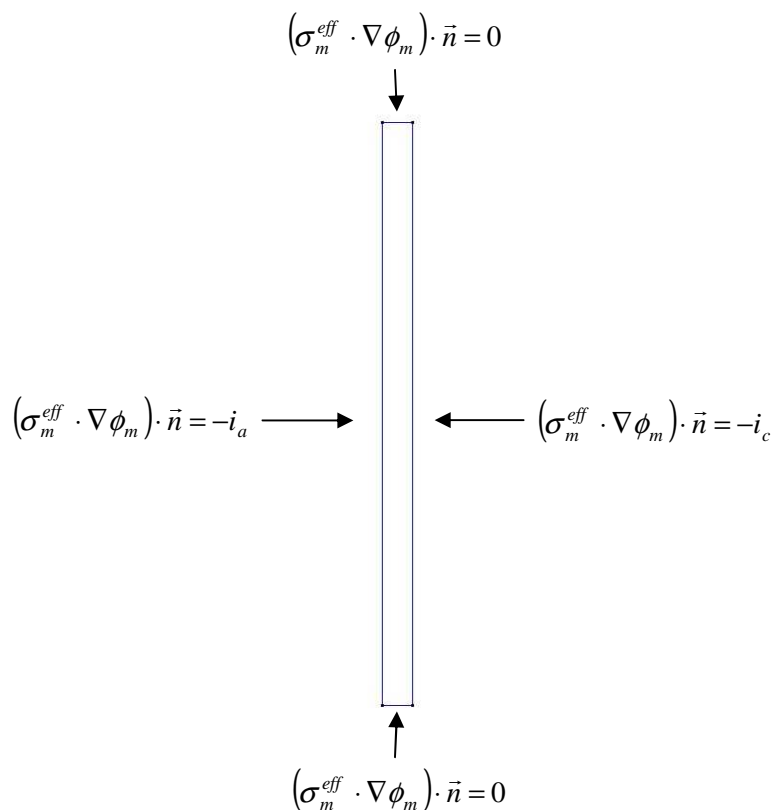


Fig. 28 – Condicions de contorn de la membrana



6.5.3. Càtode

Finalment, les condicions de contorn del càtode són molt semblants a les de l'ànode, amb la diferència que enlloc dels paràmetres referits a l'hidrogen, els paràmetres estan referits a l'oxigen. Els punts de la capa activa on es produeix la reacció de reducció de l'oxigen, el potencial iònic i elèctric és el mateix ja que hi participen dos electrons i dos protons.

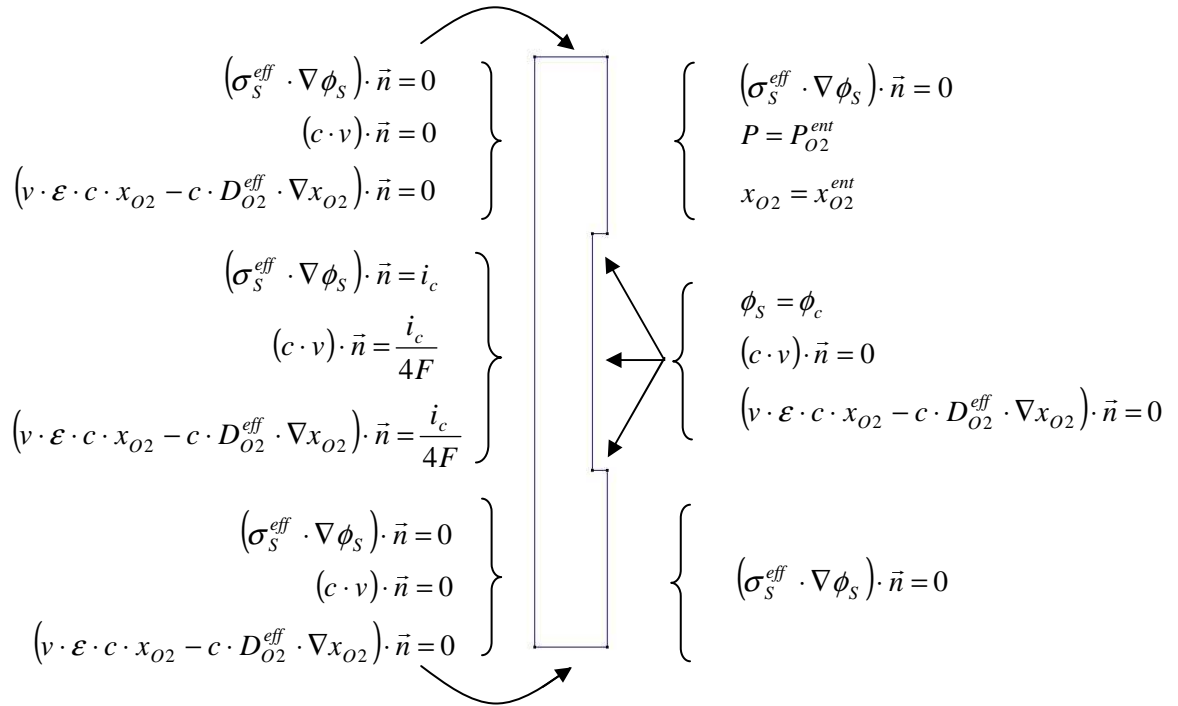


Fig. 29 – Condicions de contorn del càtode

De la mateixa manera que s'ha fet amb l'ànode, en el cas del càtode també es coneixen els valors de la pressió i de la fracció molar d'oxigen a l'entrada. És important observar que l'entrada d'oxigen al càtode es troba a la part superior esquerra, mentre que l'entrada d'hidrogen a l'ànode és per la part inferior esquerra. És a dir, els gasos circulen a contracorrent respectivament un de l'altre. Aquesta no és una configuració d'ús obligat, ja que els gasos també poden circular en el mateix sentit. El potencial en el col·lector de corrent es fixa amb un valor típic del voltatge d'una pila PEMFC, tal i com s'ha vist a la Taula 1 de la secció 3.2.7.



6.5.4. Taules de valors

En aquesta secció es presenten de forma resumida tots els diferents paràmetres que s'han presentat en els apartats 6.4 i 6.5, junt amb els seus valors i les unitats en les que s'expressen. S'han classificat els paràmetres segons el seu domini d'aplicació.

6.5.4.1. Paràmetres generals

Els següents paràmetres fan referència a constants o variables que no estan relacionats directament amb la pila de combustible, però que en determinen el comportament.

Paràmetre	Símbol	Valor	Unitats
Constant de Faraday	F	96487	C mol ⁻¹
Constant Universal dels Gasos	R	8,314	J mol ⁻¹ K ⁻¹
Temperatura	T	353	K
Pressió atmosfèrica	P ₀	101325	Pa

Taula 3 – Paràmetres generals utilitzats en la modelització de la pila

6.5.4.2. Paràmetres dels elèctrodes

En aquest apartat s'hi troben tots els paràmetres relacionats amb els elèctrodes, des de característiques pròpies del material fins a propietats dels gasos.

Paràmetre	Símbol	Valor	Unitats
Potencial al col·lector de l'ànode	ϕ_a	0	V
Potencial al col·lector del càtode	ϕ_c	0,7	V
Porositat dels elèctrodes	ε	0,4	-
Conductivitat elèctrica dels elèctrodes	σ_s	1000	S m ⁻¹
Permeabilitat dels elèctrodes	k_p	10 ⁻¹³	m ²
Viscositat dels gasos en els porus dels elèctrodes	μ	2,1·10 ⁻⁵	kg m ⁻¹ s ⁻¹



Fracció molar de l'hidrogen a l'entrada de l'ànode	$x_{H_2}^{ent}$	0,6	-
Fracció molar de l'oxigen a l'entrada del càtode	$x_{O_2}^{ent}$	0,21	-
Pressió del gas a l'entrada de l'ànode	$P_{H_2}^{ent}$	101330	Pa
Pressió del gas a l'entrada del càtode	$P_{O_2}^{ent}$	101330	Pa
Coefficient de difusió del gas en els porus de l'elèctrode	D^{gas}	$2,53 \cdot 10^{-6}$	$m^2 s^{-1}$
Gruix dels elèctrodes	t_e	$2,5 \cdot 10^{-4}$	m
Alçada dels elèctrodes	h_e	$2 \cdot 10^{-3}$	m

Taula 4 – Paràmetres relacionats amb els elèctrodes

Tot i que fa fracció molar de l'hidrogen a l'entrada pot variar entre 0,6 i 1, en aquest cas es pren 0,6.

6.5.4.3. Paràmetres de la membrana

Les propietats físiques bàsiques de la membrana es poden trobar en la següent taula.

Paràmetre	Símbol	Valor	Unitats
Conductivitat electrolítica	σ_m	9	$S m^{-1}$
Gruix	t_m	10^{-4}	m
Alçada	h_m	$2 \cdot 10^{-3}$	m

Taula 5 – Paràmetres físics de la membrana

6.5.4.4. Paràmetres de la capa activa

Encara que en la modelització no s'ha considerat la capa activa com un domini, hi ha dos paràmetres que hi estan relacionats directament i que formen part de les condicions de contorn, que són la densitat de corrent de l'ànode (i_a) i la densitat de corrent del càtode (i_c). Els paràmetres que es mostren a continuació són necessaris per a la formulació d'ambdues densitats de corrent.



Paràmetre	Símbol	Valor	Unitats
Densitat de corrent d'intercanvi a l'ànode	$i_{0,a}$	10^5	$A m^{-2}$
Densitat de corrent d'intercanvi al càtode	$i_{0,c}$	1	$A m^{-2}$
Concentració de referència d'hidrogen a la capa activa	$c_{H_2}^{ref}$	1,56	$mol m^{-3}$
Concentració de referència d'oxigen a la capa activa	$c_{O_2}^{ref}$	0,665	$mol m^{-3}$
Constant de Henry per l'hidrogen	H_{H_2}	39000	$Pa m^3 mol^{-1}$
Constant de Henry per l'oxigen	H_{O_2}	32000	$Pa m^3 mol^{-1}$
Diferència de potencial d'equilibri entre la membrana i l'ànode	$E_{r,a}$	0	V
Dif. de potencial d'equilibri entre la membrana i el càtode	$E_{r,c}$	1	V
Fracció volumètrica del polímer	ϵ_m	0,2	-
Radi de la partícula d'aglomerat	R^{agg}	10^{-7}	m
Gruix de la capa activa	δ_l	10^{-5}	m
Coefficient de difusió del gas dins l'aglomerat	D^{agg}	$5 \cdot 10^{-12}$	$m^2 s^{-1}$

Taula 6 – Paràmetres utilitzats en la formulació de les densitats de corrent

Per a la formulació de les densitats de corrent existeixen diversos models, com són el model aglomerat [22], [26], [24] o el model macro-homogeni [21], [32]. La majoria de models són no lineals, ja que provenen de la fórmula de Butler-Volmer (equació 3-31) vista a l'apartat 3.4.3.1. En programes que ho permetin no és cap inconvenient, però en programes que no permetin una condició de contorn no lineal es pot linealitzar l'equació corresponent (mitjançant un polinomi de Taylor, per exemple).

Per al present estudi es prendrà com a model de la capa activa un model aglomerat simplificat. Segons aquest model, les equacions de les densitats de corrent a l'ànode i al càtode són les expressions 6-13 i 6-14:

$$i_a = -K_1 \cdot (c_{H_2}^{agg} - c_{H_2}^{ref} \cdot \exp[-K_2 \cdot (\phi_s - \phi_m - E_{r,a})]) \cdot (1 - K_3 \cdot \coth K_3) \quad 6-13$$

$$i_c = K_4 \cdot c_{O_2}^{agg} \cdot (1 - \sqrt{K_5 \cdot \exp[-K_6 \cdot (\phi_s - \phi_m - E_{r,c})]}) \cdot \coth(\sqrt{K_5 \cdot \exp[-K_6 \cdot (\phi_s - \phi_m - E_{r,c})]}) \quad 6-14$$



Per cada una de les expressions hi ha una sèrie de termes, les expressions i el valor dels quals es pot veure a la Taula 7:

Terme	Expressió	Valor	Unitats
K_1	$\frac{6 \cdot \delta_1 \cdot (1 - \varepsilon) \cdot F \cdot D_{H_2}^{agg}}{(R^{agg})^2}$	1736,8	A m mol ⁻¹
K_2	$\frac{2 \cdot F}{R \cdot T}$	65,75	C J ⁻¹
K_3	$R_{agg} \sqrt{\frac{i_{0,a} \cdot S}{2 \cdot F \cdot c_{H_2}^{ref} \cdot D_{H_2}^{agg}}}$	25,78	-
$c_{H_2}^{agg}$	$\frac{p \cdot x_{H_2}}{H_{H_2}}$	$0,0000256 \cdot p \cdot x_{H_2}$	mol m ⁻³
K_4	$\frac{12 \cdot \delta_1 \cdot (1 - \varepsilon) \cdot F \cdot D_{O_2}^{agg}}{(R^{agg})^2}$	3473,53	A m mol ⁻¹
K_5	$\frac{i_{0,c} \cdot S \cdot (R_{agg})^2}{4 \cdot F \cdot c_{O_2}^{ref} \cdot D_{O_2}^{agg}}$	0,0779	-
K_6	$\frac{0,5 \cdot F}{R \cdot T}$	16,44	C J ⁻¹
$c_{O_2}^{agg}$	$\frac{p \cdot x_{O_2}}{H_{O_2}}$	$0,00003125 \cdot p \cdot x_{O_2}$	mol m ⁻³

Taula 7 – Termes utilitzats en la formulació de les densitats de corrent

Substituint aquests termes a les equacions 6-13 i 6-14, es troben les següents expressions:

$$i_a = 1,1033 \cdot p \cdot x_{H_2} - 67125 \cdot \exp(-65,75 \cdot [\phi_s - \phi_m]) \quad 6-15$$

$$i_c = 0,1085 \cdot p \cdot x_{O_2} \cdot (1 - \lambda) \cdot \coth \lambda \quad 6-16$$



on $\lambda = \sqrt{K_5 \cdot \exp[-K_6 \cdot (\phi_s - \phi_m - E_{r,c})]}$. Segons els resultats de [22], [23] i [26], els valors de ϕ_s i ϕ_m a la capa activa del càtode són 0,701 i -0,025V, respectivament. Per tant, si es substitueixen aquests valors en l'equació 6-16, es troba una expressió per la densitat de corrent al càtode més simplificada:

$$i_c = -0,3261 \cdot p \cdot x_{O_2} \quad 6-17$$

Aquesta simplificació presenta l'avantatge de fer que l'expressió de la densitat de corrent al càtode sigui molt més senzilla, estalviant així temps de càlcul computacional. A més, i com es veurà en el capítol 7, els resultats obtinguts tenen molta similitud amb els estudis anteriorment citats.

6.6. Mallat

En aquest apartat es mallarà el domini de dues maneres diferents. El primer cas serà un mallat triangular lliure, amb una mida d'element màxima de $3 \cdot 10^{-5}$. D'altra banda, el segon cas serà un mallat amb elements quadràtics amb una mida d'element màxima de $2,5 \cdot 10^{-5}$. Els mallats resultants són els següents:

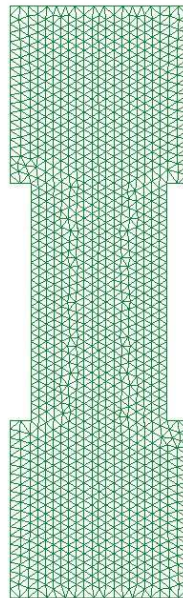


Fig. 30 – Mallat de la pila amb elements triangulars



La malla obtinguda té 2822 elements triangulars i 1502 nodes. Es pot observar que és un mallat molt fi, de manera que els resultats probablement seran més acurats però el temps de càlcul serà més gran que amb una malla amb menys elements, com és el cas del següent mallat.

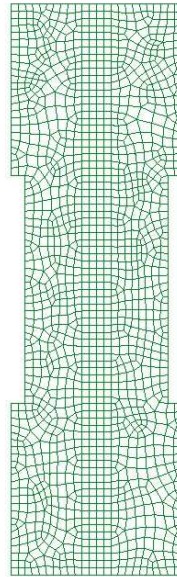


Fig. 31 – Mallat de la pila amb elements quadrats

El segon mallat dona com a resultat 1518 elements quadrats i 1627 nodes. Clarament es veu un gran decrement en el nombre d'elements, malgrat que el nombre de nodes és lleugerament superior. Tot i així, amb elements quadrats s'eliminen els problemes d'inestabilitat presents en un mallat amb elements triangulars. A més, els elements triangulars normalment s'utilitzen en geometries complexes. En el cas de la pila de combustible, la geometria presentada és del tot senzilla i es pot mallar perfectament amb elements quadrats, tal i com es pot observar a la Fig. 31.

Encara que la geometria és força senzilla, GiD no pot fer mallats estructurats en geometries normalitzades de més de 3 o 4 costats, de manera que per l'ànode i el càtode els mallats no tenen una forma regular. Sí que és el cas, no obstant, de la membrana, on es pot observar un mallat completament estructurat.

Un cop s'ha mallat la pila de combustible, es pot procedir al càlcul i a l'exposició dels resultats. Els temps de càlcul del mòdul Tdyn amb cadascun dels dos mallats és pot trobar a la Taula 8:



	Mallat 1	Mallat 2
Temps de càlcul [s]	15,4	17,6

Taula 8 – Temps de càlcul en s per cada una de les malles

Queda palès, doncs, que el temps de càlcul és menor en el primer cas degut a que el mallat té menys nodes. Una diferència de temps de dos segons no és excessiva, un 14% aproximadament en termes relatius. Tanmateix, no cal oblidar que el model presenta una sèrie de simplificacions, de manera que en un model més complex aquesta diferència resultaria més evident. A més, els resultats obtinguts amb els dos mallats són gairebé idèntics, de manera que el Mallat 1 amb elements triangulars es pren com el mallat definitiu.



7. Resultats i discussió

En aquest capítol s'exposen els diversos resultats que s'han obtingut amb la simulació de Tdyn. De totes les variables que s'han exposat en l'apartat 6.3, a continuació es fa un llistat de les que realment són importants a l'hora d'entendre i predir el comportament de la pila de combustible:

- Fracció molar dels gasos
- Pressió dels gasos
- Velocitat dels gasos (mòdul i diagrama vectorial)
- Potencial elèctric
- Densitat de corrent elèctric

7.1. Pressió

A la Taula 4 es pot veure que tant per l'hidrogen com per l'oxigen s'ha imposat una pressió d'entrada de 101330Pa, que és lleugerament superior a la pressió atmosfèrica. A continuació es mostren les distribucions de la pressió per l'ànode i pel càtode:

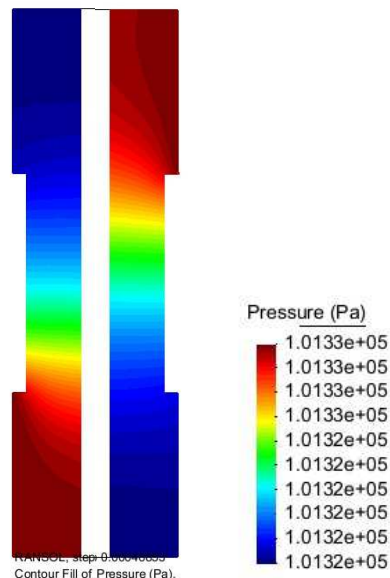


Fig. 32 – Pressió dels gasos a l'interior de la pila de combustible



Encara que a la llegenda no es pot distingir clarament, la pressió de sortida dels gasos és aproximadament de 101325 Pa. Inicialment pot semblar una diferència de pressió molt baixa, però cal pensar que s'està modelant un element que mesura 2mm d'altura, de manera que un salt de pressions superior implicaria augmentar massa la velocitat del gas, fet que cal evitar. En l'apartat de la velocitat s'explica amb detall el motiu i quin és el llinard de la velocitat en cada cas.

Com es pot observar, el resultat és el que s'espera [22], [23]; a mesura que el gas avança per la capa de difusió, la seva pressió disminueix degut essencialment pel consum del mateix gas en la capa activa.

7.2. Fracció molar i concentració

La distribució de la fracció molar d'hidrogen i oxigen també pren una forma semblant a l'esperada [26], [23], [27]. Els valors de les fraccions molars d'entrada es poden veure a la Taula 4. Per al correcte funcionament de la pila de combustible, la membrana ha d'estar ben hidratada (apartat 3.1.4.2). Per aquest motiu, enlloc d'hidrogen pur a l'ànode s'hi introdueix una mescla gasosa d'hidrogen i vapor d'aigua, normalment amb una fracció molar de l'hidrogen de 0,6. Pel que fa a l'oxigen, es considera que entra en forma de mescla gasosa amb nitrogen, és a dir, aire pur. El valor de la fracció molar de l'oxigen a l'entrada del càtode és, doncs, 0,21.

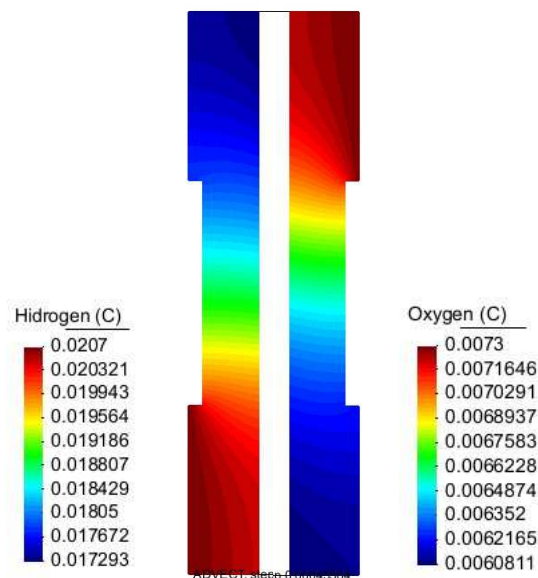


Fig. 33 – Concentració d'hidrogen (esquerra) i d'oxigen (dreta)



Cal dir que Tdyn no treballa amb fraccions molars, sinó que treballa amb concentracions. Com que es considera que el vapor d'aigua i el nitrogen no reaccionen, la fracció molar i la concentració són paràmetres proporcionals. Per tant, la Fig. 33 il·lustra els resultats obtinguts pel que fa a la concentració, en mol l⁻¹, de les mescles gasoses anteriorment citades. Tenint en compte la pressió de sortida per ambdós gasos i els valors de les concentracions, les fraccions molars resultants són aproximadament 0,5 en el cas de l'hidrogen i 0,17 en el cas de l'oxigen. Aquests valors són semblants a altres estudis anteriors [26], [23]. Els salts en les fraccions molars no són gaire alts, però cal tenir present que s'està modelant una petita part de la pila de combustible, no la pila sencera.

7.3. Velocitat

El transport dels gasos a través dels elèctrodes porosos es modela segons la Llei de Darcy, com ja s'ha comentat en l'apartat 3.4.1.6. El coeficient de difusió dels gasos a través dels elèctrodes es pot veure a la Taula 4.

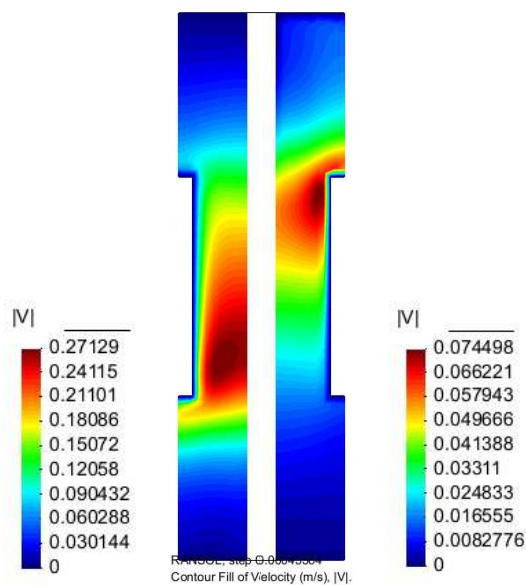


Fig. 34 – Mòdul de la velocitat de les mescles gasoses a la pila de combustible

Un cop obtingut el perfil de velocitats en l'ànode i en el càtode, cal comprovar que els fluids circulin en règim laminar; concretament, cal comprovar que el nombre de Reynolds no sigui més gran que 1, ja que és una condició necessària per a que la velocitat sigui modelable segons la Llei de Darcy:



$$Re_{H_2} = \frac{v_{max} \cdot D \cdot \rho}{\mu} = \frac{0,27129 \cdot 0,0002 \cdot 0,0696}{0,000021} = 0,18 \quad 7-1$$

$$Re_{O_2} = \frac{v_{max} \cdot D \cdot \rho}{\mu} = \frac{0,074498 \cdot 0,0002 \cdot 1,1048}{0,000021} = 0,78 \quad 7-2$$

En ambdós casos s'ha comprovat que el nombre de Reynolds és inferior a 1, de manera que la Llei de Darcy és vàlida. Pel que fa al mòdul de la velocitat, els resultats obtinguts són similars a estudis anteriors [22], [23], [26]. A més del mòdul de la velocitat, també és interessant veure la distribució vectorial d'aquesta magnitud, fet que ajuda a intuir el moviment dels gasos en els elèctrodes:

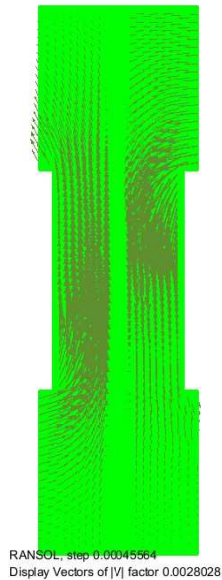


Fig. 35 – Vectors velocitat de les mesclades gasoses a la pila de combustible

Observant la Fig. 35 cal destacar la distribució de la velocitat dels gasos a la part més estreta de la pila, situada entre el col·lector de corrent i la interfície elèctrode/membrana. A la paret corresponent al col·lector de corrent es pot veure que la velocitat és nul·la, mentre que a la paret de la interfície amb la membrana, la velocitat és diferent de zero. Aquest fet és una conseqüència de l'absorció dels gasos per part de la capa activa per a dur a terme la reacció electroquímica corresponent. La figura Fig. 36 pretén mostrar amb detall l'esmentat fet:



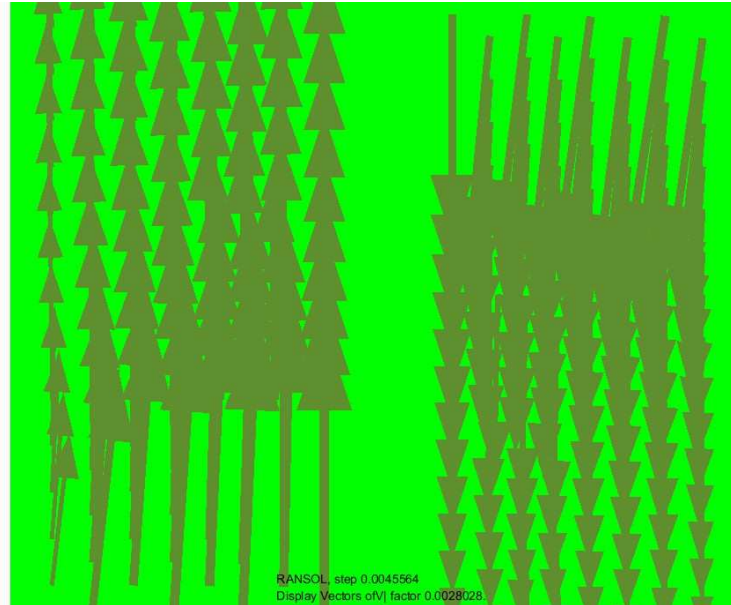


Fig. 36 – Vectors velocitat, detall de la part central de la pila

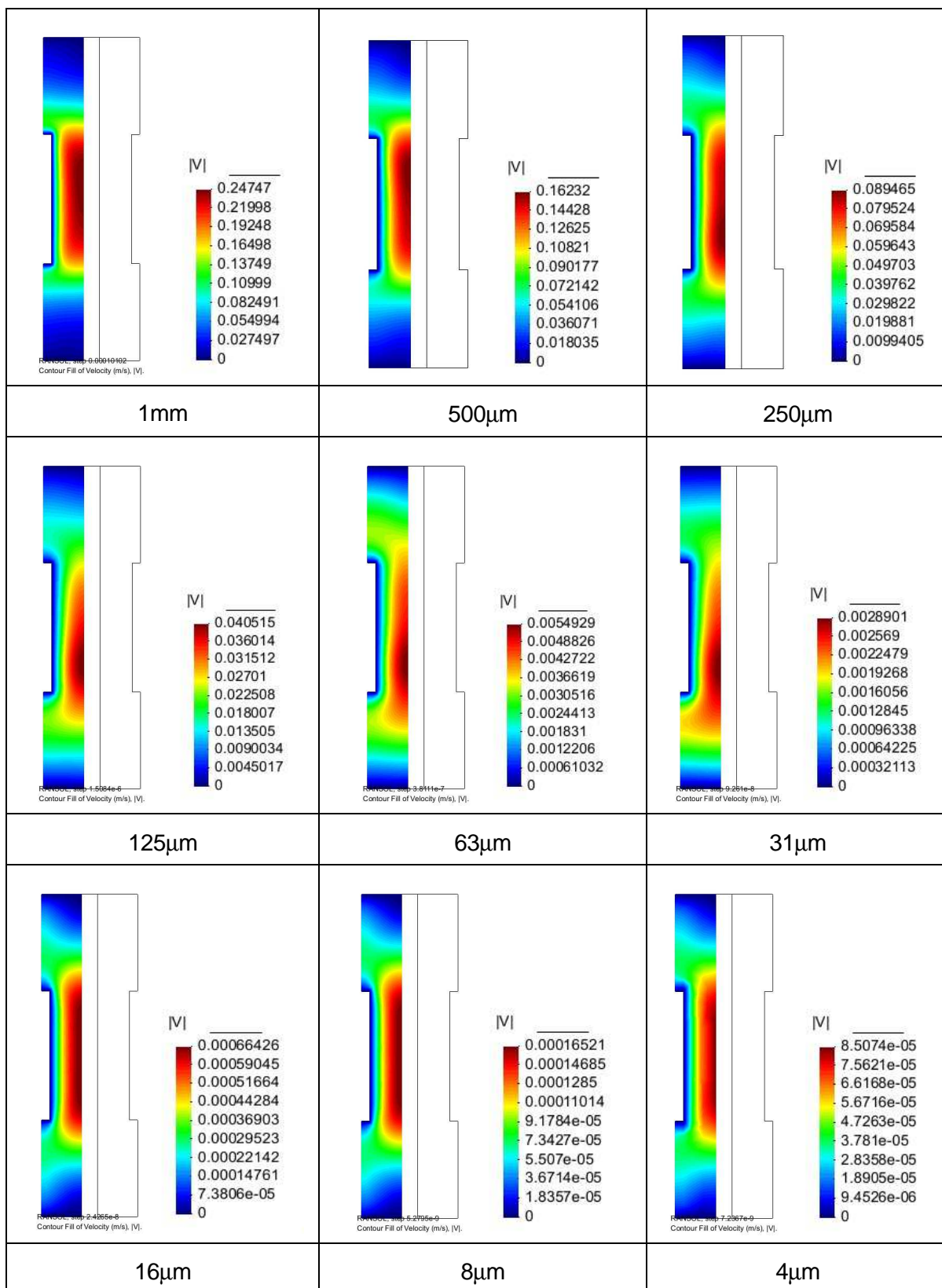
7.3.1. Evolució del perfil de velocitats segons la mesura de la pila

Un dels trets característics més interessants de les piles de combustible és el seu alt rendiment (apartat 3.1.3). Una manera de millorar aquest rendiment és aconseguir un perfil el màxim d'homogeni possible al llarg de la membrana. Com es pot observar a la Fig. 34, aquest fenomen no es pot observar en la pila modelitzada.

A l'Institut de Tècniques Energètiques (INTE) s'està duent a terme una investigació sobre electrocatalitzadors en estructures regulars, que en primera instància són uns filtres circulars amb unes mides de porus de $4\mu\text{m}$ per on hi circula hidrogen. Una idea que pot derivar d'aquests dispositius és modelar diverses piles amb mesures cada cop més reduïdes, fins a arribar a les $4\mu\text{m}$ d'alçada enlloc dels 2mm inicials, i així veure l'evolució de la distribució de velocitats per a cada mida de la pila.

A l'hora de modelar el perfil de velocitats, només es mostra la part corresponent a l'ànode, ja que l'hidrogen és el combustible i, per tant, convé optimitzar-ne el seu ús. A més, l'evolució del perfil de velocitats en el càtode és molt similar al cas de l'ànode. Per al primer cas (alçada de 1mm) s'han reduït totes les mesures a la meitat, i així s'ha procedit en la resta de casos. Els resultats obtinguts es mostren a la Taula 9:





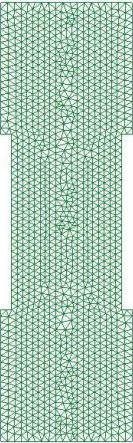

Taula 9 – Evolució del perfil de velocitats segons la mida de la pila



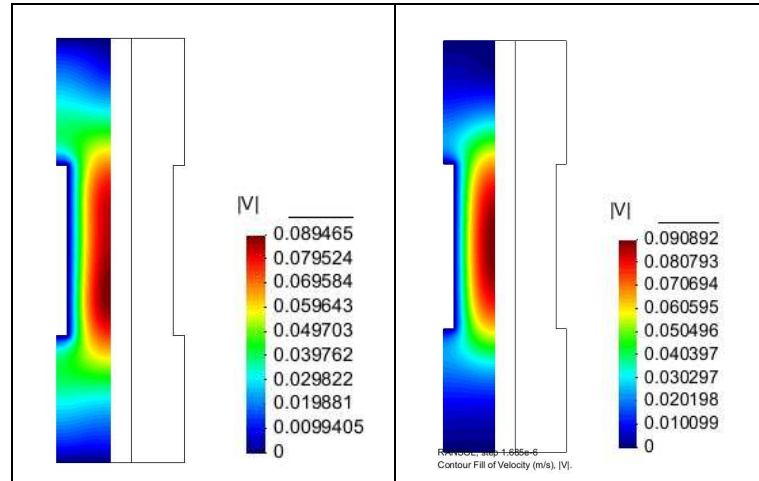
Els resultats de la Taula 9 mostren una clara homogeneïtzació del perfil de velocitats a mesura que l'alçada de la pila de combustible es va reduint. Així doncs, es pot extreure que una reducció en la mida de la pila implica un perfil de velocitats més homogeni, i per tant un rendiment més gran.

Si hom pensa en el sentit pràctic d'aquesta modelització, és evident que per a una mida de la pila de $4\mu\text{m}$ d'alçada és necessària una tecnologia de fabricació més precisa. Aquest fet, però, queda fora de l'abast del present estudi. També cal remarcar que en el darrer cas ($4\mu\text{m}$) s'ha utilitzat la mateixa mida d'element que en el cas anterior ($8\mu\text{m}$) perquè el programari GiD no permet una mida d'element inferior a $1 \times 10^{-7}\text{m}$.

Finalment, es compara un cas concret però amb dos mallats: el que s'ha emprat i un de més fi, de manera que es pot comprovar que el mallat no influeix de forma excessiva en el resultat obtingut. El cas que s'ha pres és el de la pila de $250\mu\text{m}$ d'alçada però amb el mallat de la pila de $125\mu\text{m}$ (la llicència del programari no permetia calcular amb més elements) i s'ha obtingut el següent resultat:

Mallat	
	
Nombre de nodes	
1494	5730
Nombre d'elements	
2806	11098
Resultat	





Taula 10 – Evolució del perfil de velocitats segons la mida de la pila

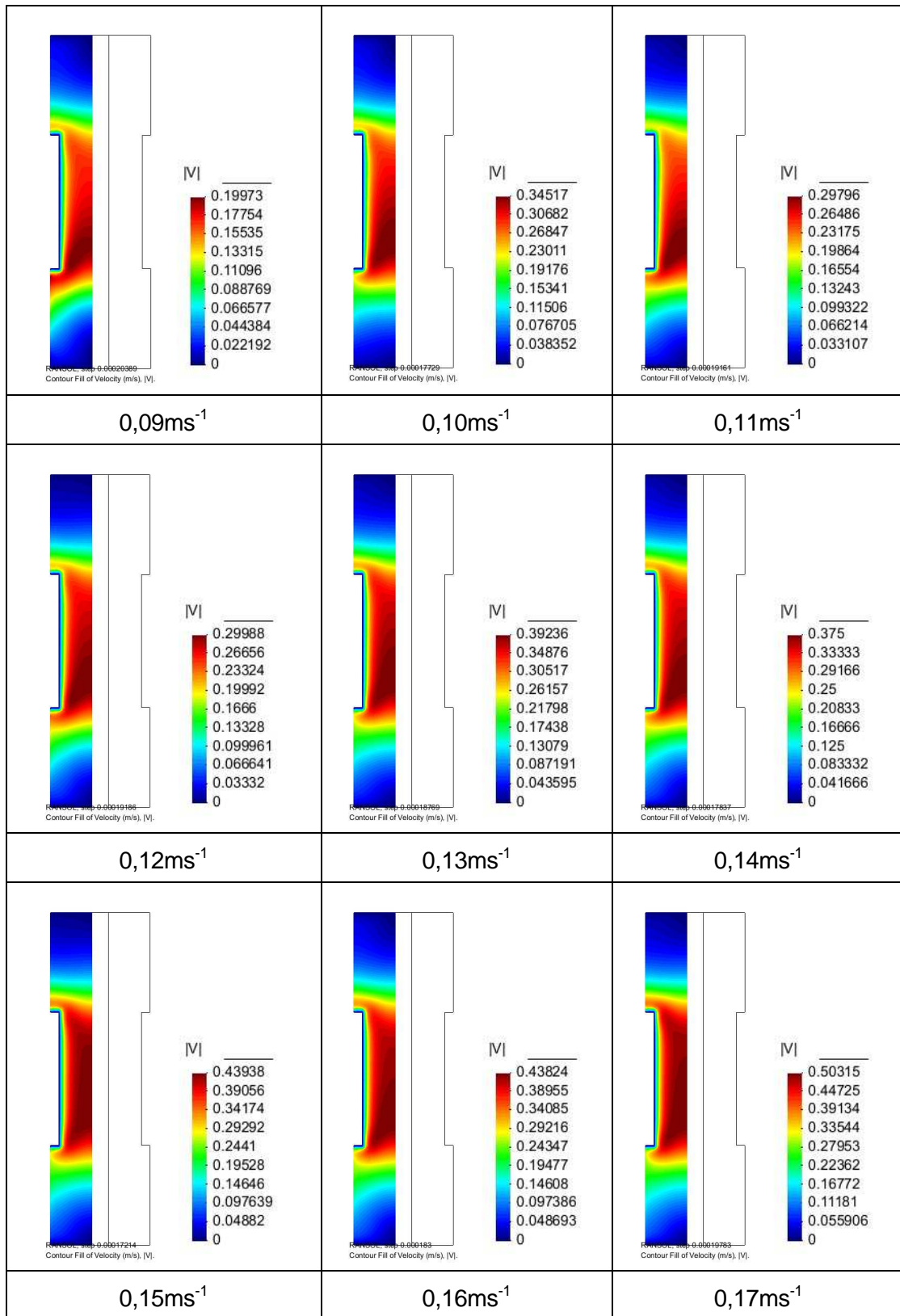
Com és evident, ambdues figures no són idèntiques. Tot i així, cal notar que els perfils no difereixen en excés. D'una banda els valors de la velocitat són pràcticament els mateixos: els valors de la velocitat màxima difereixen en un 1,57%, diferència que es pot considerar pràcticament nul·la. D'altra banda, les zones on es denota una diferència més marcada en el perfil de la velocitat són a l'entrada i a la sortida del gas. Resulta intuïtiu que en la zona on hi ha un comportament més caòtic del fluid un mallat més fi indiqui un perfil de velocitats lleugerament diferent que amb un mallat menys fi.

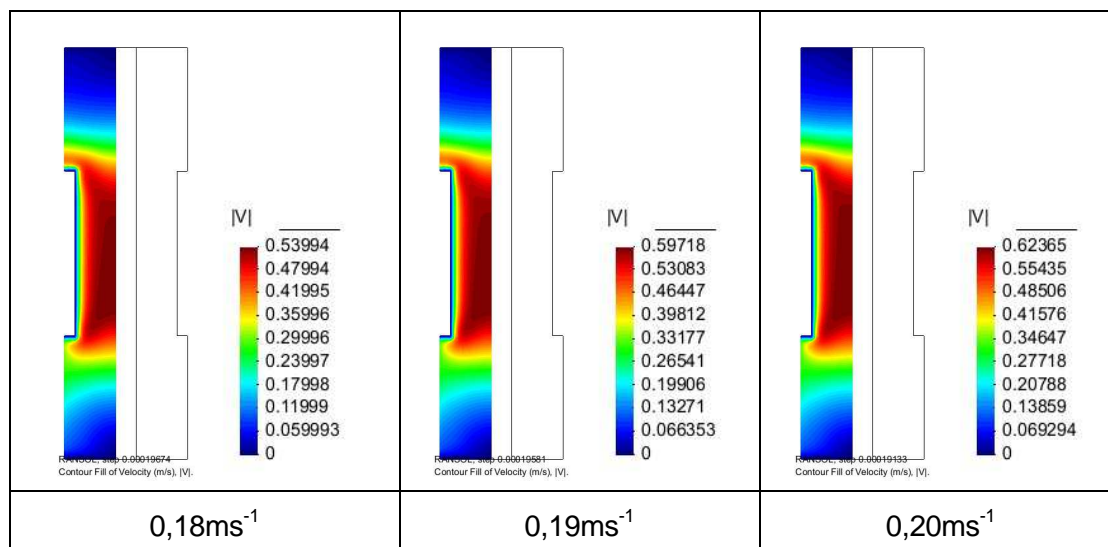
7.3.2. Evolució del perfil de velocitats segons la velocitat d'entrada

Una de les variables d'entrada a la pila de combustible que es pot controlar des de l'exterior és el cabal màssic. De manera anàloga amb l'apartat 7.3.2, es pot modelar el comportament de la pila per diversos valor de la velocitat d'entrada a l'ànode, sense variar la mida de la pila i prenent el model inicial de 2mm d'alçada. La variable que es modifica és, doncs, la component horitzontal de la velocitat d'entrada, ja que és la que defineix el cabal.

L'objectiu de la variació de la velocitat d'entrada torna a ser la cerca d'un perfil de velocitats homogeni al llarg de la membrana. De nou, només es mostrarà el resultat de l'ànode pel motiu abans citat. Els perfils de velocitat resultants es poden veure a la Taula 11:







Taula 11 – Evolució del perfil de velocitats segons la velocitat d'entrada

Dels resultats mostrats a la Taula 11 es pot veure una tendència a un perfil de velocitats més homogeni quan s'augmenta la velocitat d'entrada. Amb les diverses simulacions s'han trobat petites fluctuacions en els valors de la velocitat; així com la velocitat s'augmenta de forma lineal d'un cas al següent, tan el perfil de velocitats com els valors del seu mòdul presenten ascensos i descensos.

En el segon cas, quan la velocitat d'entrada es fixa a $0,10\text{ m s}^{-1}$, el perfil no varia gaire però sí que ho fa el mòdul de la velocitat amb un notable augment. En el cas immediat, on la velocitat d'entrada val $0,11\text{ m s}^{-1}$, el valor del mòdul de la velocitat es veu reduït. No cal oblidar que les equacions que governen el comportament de la pila de combustible no són lineals (secció 3.4), de manera que la seva resposta es manifesta clarament no lineal.

Finalment, si s'observa l'evolució del perfil de velocitats amb detall, es pot intuir que a partir del valor de la velocitat d'entrada de $0,17\text{ m s}^{-1}$ el perfil es manté pràcticament constant. De fet, si s'augmenta el valor de la velocitat més enllà de $0,2\text{ m s}^{-1}$ el perfil roman constant, i l'únic factor limitant que es té aleshores és el del nombre de Reynolds (equacions 7-1 i 7-2).

7.4. Potencial elèctric

El potencial elèctric ϕ_s , així com el potencial iònic ϕ_m , és una variable que s'utilitza per calcular la densitat de corrent, però en general la seva distribució no té un interès gaire important. No obstant, en el present estudi es vol mostrar com es distribueix el potencial elèctric tant en l'ànode com en el càtode.



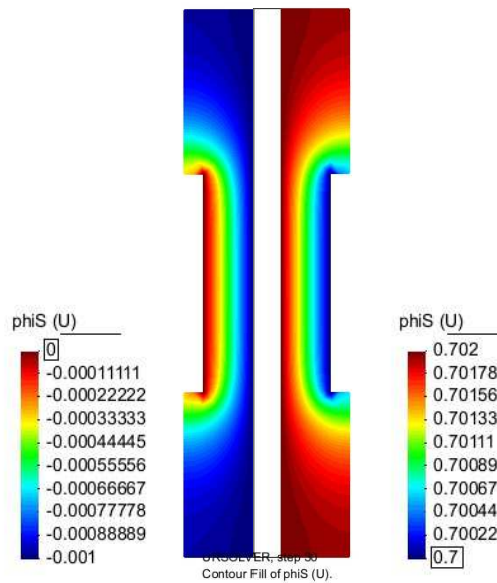


Fig. 37 – Distribució del potencial elèctric generat

A la Fig. 37 es pot observar la forta simetria que existeix en la distribució del potencial elèctric generat per la pila.

7.5. Densitat de corrent elèctric

Finalment s'arriba a la descripció de la variable amb més interès, que és la densitat de corrent elèctric. La densitat de corrent elèctric representa la variable de sortida de la pila de combustible, mentre que la variable d'entrada és el cabal màssic d'hidrogen (que es pot calcular a partir de la velocitat de la mescla gasosa i la fracció molar). Així doncs, si es coneixen les variables d'entrada i sortida es pot tenir una idea aproximada del comportament de la pila. El resultat obtingut per la densitat de corrent és molt semblant al d'altres estudis anteriors [22], [23] :



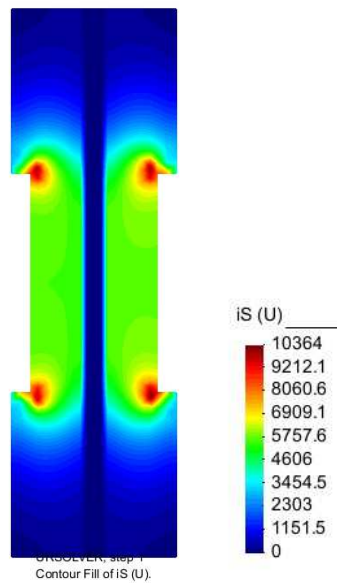


Fig. 38 – Densitat de corrent elèctric generat per la pila

La Fig. 38 mostra com es distribueix la densitat de corrent elèctric generat per la pila de combustible. D'entrada, cal observar una clara discontinuïtat en aquesta distribució, corresponent a la part central on la densitat de corrent passa a ser nul·la. En efecte, el corrent elèctric a la membrana ha de ser nul, ja que en aquesta part només hi ha corrent iònic.

D'altra banda, a la part central de la pila, on hi ha els col·lectors de corrent, es pot detectar una zona de gran densitat de corrent, comparat amb la que es pot trobar en les parts superior i inferior de la pila. És coherent pensar que en les zones on el cabal d'hidrogen és més elevat, la transferència de massa sigui més gran i , conseqüentment, la quantitat d'electrons generats sigui més important que en zones on el cabal és reduït o nul.

Així doncs, cal destacar les zones amb densitat de corrent màxima, que són les cantonades del col·lector de corrent. En aquests punts, el gradient de potencial elèctric és màxim degut al moviment dels electrons provinents de la capa activa. Per tant, a partir de l'equació 3-16 resulta immediat que en els punts de màxim gradient del potencial elèctric, la densitat de corrent és màxima.

Per acabar, es fa un comentari respecte la Fig. 38. Les unitats de la densitat de corrent, com ja s'ha vist anteriorment, són $A\ m^{-2}$. A la figura, aquesta magnitud està expressada en "U", que és la unitat genèrica de les variables en el *PDEsolver* de Tdyn.



8. Impacte Ambiental

Com s'ha pogut veure al llarg del seu desenvolupament, el caire d'aquest projecte és purament teòric, a excepció dels resultats que, evidentment, s'han obtingut mitjançant un ordinador. Per tant, es pot dir que l'impacte que representa el present estudi vers el medi ambient és pràcticament nul.

Tot i així, el projecte no deixa d'estar estretament relacionat amb el medi ambient. Tal i com s'ha vist en el capítol 3, les piles de combustible són dispositius que transformen l'energia química d'uns reactius en energia elèctrica i calor, obtenint com a subproducte aigua. A diferència dels convertidors d'energia actuals (com poden ser les turbines de gas o vapor, els motors de combustió, etc.) les piles de combustible no tenen emissions contaminants.

Aquesta, justament, és la principal motivació del present estudi, ja que una millora en el cost i l'eficiència de les piles de combustible implicaria augmentar la seva competitivitat en el mercat energètic i, finalment, la generació d'electricitat a nivell global seria alhora més eficient i menys contaminant.



9. Pressupost

9.1. Quadre de preus número 1

		h	€/h	€/unitat
1.1 Partida 1	Mòdul PEMFC			
	1.1.01 Llicència GiD			1345
	1.1.02 Llicència Tdyn			655
1.2 Partida 2	Costos de personal			
	1.2.01 Sous i salaris	150	24	

9.2. PEM

		€
2.1 Partida 1	Mòdul PEMFC	2000
2.2 Partida 2	Costos de personal	3600
	Total	5600

9.3. Benefici industrial i IVA

		€
Benefici Industrial	13%	728
	Base Imposable	6328
IVA	18%	1139

9.4. PEC

TOTAL	7467 €
--------------	---------------

Cal destacar que els 24€/h de "Sous i salaris" és el cost total per hora del personal contractat. **En aquest cost estan inclosos tant el sou com els impostos** (IRPF, Seguretat Social) quedant un salari net del treballador de 11,50€/h.



Conclusions

A l'inici de la memòria, al capítol 2, s'han definit els dos objectius bàsics del projecte, que són l'estudi de l'estat de l'art de les piles de combustible i la modelització matemàtica del seu comportament emprant el Mètode dels Elements Finitos. Pel què fa a l'estudi de l'estat de l'art, s'ha pogut comprovar que hi ha molta informació referent a la descripció de les piles de combustible, els tipus en què es classifiquen i les seves aplicacions. Malgrat tot, s'ha sintetitzat allò més important i s'ha exposat de forma clara i concisa.

D'altra banda, la modelització de la pila de combustible s'ha desenvolupat de forma satisfactòria. La majoria d'equacions presentades coincideixen amb les d'altres estudis anteriors [21], [22], [23], [25], [26], [27], [30], [31] i [32], ja que tots es basen en les equacions generals vistes en la secció 3.4. A més, s'ha simplificat l'expressió de la densitat de corrent d'intercanvi del càtode (apartat 6.5.4.4), fet que redueix el consum de recursos en el procés de càlcul i permet obtenir resultats molt similars als estudis anteriors prèviament citats.

Les distribucions de les variables fracció molar dels gasos, pressió i potencial elèctric són molt semblants als estudis previs [22], [23], [26]. A més, les distribucions del potencial elèctric i del mòdul de la velocitat dels reactius, que normalment no es mostren, prenen formes intuïtives. Fent referència al perfil del mòdul de la velocitat, s'ha innovat incorporant un estudi particular d'aquesta variable modificant les seves condicions d'entrada i la mida de la pila. D'una banda, s'ha pogut comprovar que l'augment de la velocitat fa el seu perfil més homogeni al llarg de la membrana (amb la limitació del nombre de Reynolds). D'altra banda, la reducció de la mida de la pila té el mateixa efecte en el perfil de la velocitat. Tot i així, reduint la mida a la meitat, que és el cas de 1mm d'alçada, ja comporta una gran diferència respecte el cas inicial, de manera que amb una pila d'aquesta mida segurament es milloraria el seu rendiment [26].

Com a valor afegit, aquest projecte té un cost econòmic molt inferior que si hagués estat desenvolupat amb el programari COMSOL. Mentre que el cost total del projecte desenvolupat amb GiD és d'uns 2700€ (apartat 9.4), amb COMSOL aquest ascendiria a uns 7800€.

Finalment es procedeix a fer un seguit de recomanacions de cara a treballs futurs en aquesta línia de treball. Com es pot veure en la introducció del capítol 6, la primera simplificació important que es fa en el model és el transport monofàsic de matèria, o equivalentment, no es considera el contingut d'aigua com una variable. El primer aspecte a afegir, doncs, és la fracció molar de l'aigua com a variable en el problema.



El segon punt per ampliar seria fer un model tridimensional de la pila ja que faria més intuïtiu els resultats obtinguts i s'ajustarien molt més a la realitat. A més, la majoria d'equacions presentades en el model serien exactament les mateixes, però incorporant la coordenada z en cadascuna d'elles [21]. Un model tridimensional permet, també, fer una modelització dels canals de gas que distribueixen els gasos reactius per les diverses cel·les unitàries.

El pas natural que segueix a la modelització d'un problema matemàtic és la seva optimització. En el cas de la pila de combustible cal minimitzar el consum d'hidrogen i la utilització dels materials cars que formen la pila, tot maximitzant la densitat de corrent obtinguda. Per tant, un tercer aspecte a abordar seria l'optimització del problema presentat.

Per últim, però no menys important, caldria adquirir material de laboratori per poder contrastar tots els resultats obtinguts. Malgrat que han estat comparats amb estudis anteriors, seria recomanable comparar dades directament amb una pila de combustible i poder manipular així les variables d'entrada (cabal màssic de gas) i veure'n l'efecte a la sortida (densitat de corrent).



Agraïments

En primer lloc, vull agrair a l'Eugenio Oñate per la confiança que va dipositar en mi i per deixar que m'incorporés a CIMNE.

Agraeixo al Jordi Pons tot el suport que m'ha donat des del primer moment, tota la guia i l'ajuda brindades durant aquest any i mig d'estada a CIMNE, i per tota la paciència invertida en aquest projecte.

Molt agraït també al Jordi Llorca per accedir a dirigir-me el projecte, per ajudar-me a entendre millor les piles de combustible i també per la paciència i el temps invertits en el projecte.

També vull agrair a la Rosa Peyrau tots els moments que ha dedicat en ajudar-me amb Tdyn i fer-ne més agradable el seu ús.

Finalment, voldria agrair als meus companys de feina, amics i familiars tot el suport i l'interès que han demostrat al llarg de l'elaboració d'aquest projecte.



Bibliografia

Tot seguit es fa un llistat de les diverses referències que han ajudat en l'elaboració del present document. Les referències emprades bàsicament són llibres, articles i pàgines web. Junt amb les webs s'indica la data de consulta de les mateixes.

Referències bibliogràfiques

- [1] LANZ, A., *Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies*. Palm Desert: 2001, Mòduls 1 i 4.
- [2] EG&G Technical Services, Inc., *Fuel Cells Handbook (Seventh Edition)*, Morgantown: 2004, Seccions 1-7.
- [3] LARMINIE, J., DICKS, A., *Fuel Cell Systems Explained*. Chichester: John Wiley & Sons, 2003, Capítols 1-7.
- [4] SPIEGEL, C.S., *Designing & Building Fuel Cells*. New York: McGraw-Hill, 2007, Capítols 1-10.
- [5] BASU, S., *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*. New Delhi: Anamaya Publishers, 2007, Capítols 1-4, 7-9, 11.
- [6] http://www.boeing.com/news/releases/2008/q2/080403a_nr.html
- [7] BRADLEY, T., MOFFITT, B., MAVRIS, D., PAREKH, D., *Development and experimental characterization of a fuel cell powered aircraft*, *Journal of Power Sources* 171 (2007) 793-801.
- [8] <http://www.utcpower.com/> (maig 2010)
- [9] <http://www.fuelcellenergy.com/> (maig 2010)
- [10] <http://www.energy.siemens.com/hq/en/power-generation/fuel-cells/> (maig 2010)
- [11] <http://www.ballard.com/> (maig 2010)
- [12] <http://www.mercedesbenz.com/> (maig 2010)
- [13] http://www.toyota-tiee.com/06_news_events/press_releases/2005/october_tico.aspx (maig 2010)



- [14] <http://www.mtimicrofuelcells.com/> (maig 2010)
- [15] http://www.dlr.de/en/desktopdefault.aspx/tabid-1/86_read-13650/ (maig 2010)
- [16] <http://automobiles.honda.com/fcx-clarity/drive-fcx-clarity.aspx> (maig 2010)
- [17] BIRD, R., STEWARD, W., LIGHTFOOT, E.; *Transport Phenomena (2nd Edition)*. New York: John Wiley & Sons, 2002, Part III, Capítol 17.
- [18] BARBIR, F., *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*. Burlington, MA: Elsevier Academic Press, 2005.
- [19] OÑATE, E., ZÁRATE, F.; *Introducción al Método de los Elementos Finitos, Apuntes de la asignatura*.
- [20] LEE, J. S., QUAN, N. D., HWANG, J. M., LEE, S. D., KIM, H., LEE, H., KIM, H. S.; *Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells*, J. Ind. Eng. Chem., Vol 12, No. 2, (2006) 175-183.
- [21] WEBER, A. Z., NEWMAN, J.; *Modeling Transport in Polymer-Electrolyte Fuel Cells*, Chem. Rev. 2004, 104, 4679-4726.
- [22] MOREGA, A. M., ORDONEZ, J. C., KOSARAJU, S., VARGAS, J. V. C.; *A Finite Element Method analysis and optimisation of a polymer electrolyte membrane fuel cell with interdigitated flow field desing*, Int. J. Energy Technology and Policy, Vol. 6, Nos. 1/2, 2008.
- [23] Comsol AB, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell solved with Comsol Multiphysics 3.5a*, 2008.
- [24] WANG, C. Y.; *Fundamental Models for Fuel Cell Engineering*, Chem. Rev. 2004, 104, 4727-4766.
- [25] BASCHUK, J. J., LI, X.; *Modelling of polymer electrolyte membrane fuel cells with variable degrees of water flooding*, Journal of Power Sources 86 (2000) 181-196.
- [26] GRUIJICIC, M., CHITTAJALLU, K.M.; *Design and optimization of polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells*, Applied Surface Science 227 (2004) 56-72.
- [27] SECANELL, M., DJILALI, N., SULEMAN, A.; *Optimization of a planar self-breathing PEM fuel cell cathode*, AIAA 2006-6917, 11th AIAA/ISSMOMultidisciplinary Analysis and Optimization Conference, Portsmouth, Virginia, 6-8 September, 2006.



- [28] WANG, Z.H., WANG, C.Y., CHEN, K.S.; *Two-phase flow and transport in the air cathode of proton exchange membrane fuel cells*, Journal of Power Sources 94 (2001) 40-50.
- [29] <http://www.exploringcleanerfuels.com/meeting-need/fuel-faqs/> (octubre 2010)
- [30] BERNARDI, D.M., VERBRUGGE, M.W.; *Mathematical Model of a Gas Diffusion Electrode Bonded to a Polymer Electrolyte*, AIChE Journal (1991), Vol. 37, pp.1151-1163.
- [31] SPRINGER, T.E., ZAWODZINSKI, T.A., GOTTESFELD, S.; *Polymer Electrolyte Fuel Cell Model*, J. Electrochem. Soc. (1991) 138, 2334.
- [32] CHAN, S.H, TUN, W.A.; *Catalyst Layer Models for Proton Exchange Membrane Fuel Cells*, Chem. Eng. Technol. 24(1) (2001) pp.51-57.

